

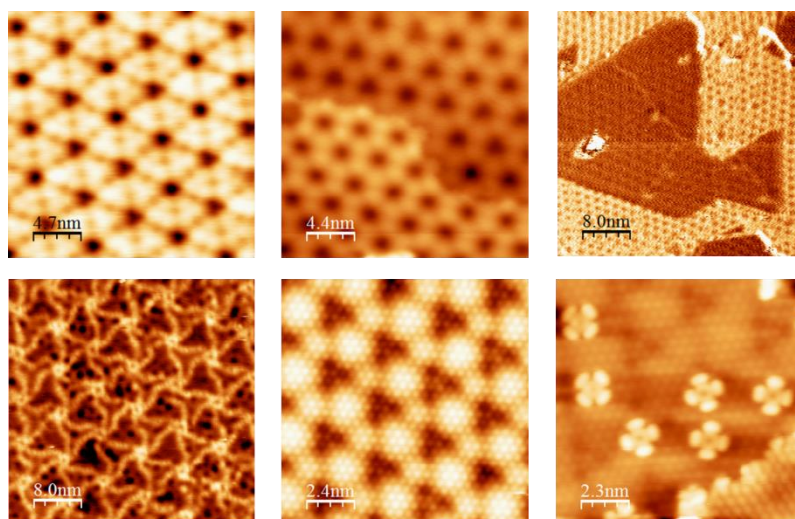
eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Propiedades Estructurales y Electrónicas de las Aleaciones Bidimensionales de $\text{GdAg}_2/\text{Ag}(111)$ y de $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$



PhD Tesis presentada por
Alexander Correa Aristizabal

Septiembre 2017
Donostia / San Sebastián. España

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Propiedades Estructurales y Electrónicas de las Aleaciones Bidimensionales de $\text{GdAg}_2/\text{Ag}(111)$ y de $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$

Memoria presentada por:

Alexander Correa Aristizabal

Para optar el grado de

Doctor en Física de Nanoestructuras y Materiales Avanzados

Por la

Universidad del País Vasco

Dirigida por:

Dra. Lucia Vitali

Septiembre 2017

Dedicado a mis padres:

Edgar y Carmen

Y a mis hermanos:

Lizeth, Andrés y William

Con especial dedicación a mi esposa:

Sandra Milena

Y a mis hijos:

Juan Camilo y Naiara

Por ser mi motivación para no claudicar,

Por su apoyo y comprensión.

Agradecimientos

Expreso todo mi agradecimiento a mi directora de tesis Dr. Lucia Vitali, por su confianza, por las extensas horas de trabajo, por su inagotable constancia a la hora de elaborar este trabajo.

Han sido unos cuantos años en una ardua tarea de lograr unos objetivos propuestos, los cuales han pasado muchas cosas al iniciar esta nueva experiencia científica donde he compartido con diferentes compañeros que han aportado un granito de arena para encontrar la luz al final de túnel, más de una hoja y en letra pequeña haría falta para nombrar a cada uno, solo me queda darles las gracias.

Momentos de alegrías, de angustia, de impotencia, pero siempre con único fin, hacerte más fuerte.

Tabla de contenido

Resumen	13
1- Introducción	17
Bibliografía.....	21
2- Técnicas experimentales de medida.....	23
2.1 Microscopio de efecto túnel.....	23
2.2 Descripción teórico del efecto túnel	26
2.3 Espectroscopia de efecto túnel.....	28
2.3.1 Análisis teórico.....	28
2.3.2 Amplificadores lock – in	29
2.3.3 Espectros dI/dV	30
2.3.4 Mapa dI/dV	31
2.4 Mediciones complementarias	32
2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	32
2.4.1.2 KolibriSensor (KS).....	33
Bibliografía.....	35
3- Sistema experimental	37
3.1 Sistema de UHV	37
3.2 Cámara de entrada rápida.....	38
3.3 Campana de preparación	39
3.3.1 Manipulador	39
3.3.2 Cañón de iones, cuadrupolo de masas y evaporadores	40
3.3.2.1 Preparación de la puntas.....	41
3.4 Cámara del STM.....	43
3.5 Fuga	45
3.6 Sistemas de baja temperatura.....	45
3.6.1 Criostato	45
3.7 Aislamiento de vibraciones del sistema.....	46
3.8 Automatización del sistema	47
Bibliografía.....	48
4- Estado del arte	49

4.1 Introducción.....	49
Bibliografía	56
5- Sistema GdAg ₂	59
5.1 Propiedades de la aleación GdAg ₂ /Ag(111).....	59
5.2 Propiedades estructurales del patrón de Moiré.....	60
5.2.1 Medidas experimentales y valores calculados de los patrones de Moiré	63
5.3 Estructura electrónica: DOS (Estados ocupados y desocupados)	64
5.3.2 Mapas de conductancia dI / dV	67
5.3.3 Correlación entre la estructura electrónica Vs. la constante de red de la superestructura.	67
5.4 Modelo teórico del GdAg ₂	68
5.5 Fase hexagonal (HP)	72
5.5.1 Propiedades estructurales.....	73
5.5.2 Mapas dI / dV	75
5.6 Bicapa de la Moiré GdAg ₂	76
Conclusiones	77
Bibliografía	78
6- Sistema GdAu ₂	79
6.1 Propiedades estructurales del sistema GdAu ₂	79
6.2 Bajas deposiciones de Gd.....	80
6.3 Propiedades estructurales del patrón de la Moiré.....	83
6.4 Estructura electrónica: DOS (Estados ocupados y desocupados)	89
6.5 Densidades de estado.....	90
6.5.1 Mapas dI / dV	93
6.6 Junción de dominios de la Moiré.....	96
Bibliografía	98
7- Resonancias de emisión de campo	99
7.1 Introducción.....	99
7.2 Estados Imagen en superficies metálicas	100
7.3 Patrón de la Moiré	101
7.3.1 GdAu ₂	102
7.3.1.1 Temperatura a 77.5K	108

7.3.3.1 Resonancias de emisión en SLC y LLC.....	112
7.3.3.2 Fase hexagonal	113
Bibliografía.....	115
8 H ₂ Pc / Tierras Raras	119
9.1 Molécula H ₂ Pc	119
9.2 Sistema Pc/GdAu ₂	120
9.3 Espectroscopia de las moléculas:.....	127
9.4 Mapas dI / dV	130
Bibliografía.....	133

Resumen

El trabajo experimental, en que se fundamenta esta tesis, tiene como objetivo la caracterización de las propiedades estructurales y electrónicas de aleaciones 2-dimensionales de gadolinio con las superficies de plata y oro. Estas aleaciones forman estructuras estequiométricas con una constante de red distinta a los sustratos de soporte; Ag(111) y Au(111). A pesar de esto, su débil interacción permite la formación de una estructura continua, pero descomensurada, que resulta en una superestructura llamada patrón de Moiré. En estas superredes, la geometría de empaquetamiento de los átomos varía periódicamente y así su acoplamiento con el sustrato. Esto se refleja en un pandeo perpendicular al plano de la aleación, debido al relajamiento atómico. Con la caracterización de estas aleaciones a nanoescala se demuestra que estos efectos determinan su estructura electrónica. La aleación 2-dimensional resulta así texturizada con la periodicidad del patrón de la Moiré.

Además, la constante de red atómica varía también en el plano controlando la temperatura de crecimiento, y por consiguiente su estructura electrónica. Específicamente, en la aleación de GdAg₂, donde la fuerza del acoplamiento con el sustrato de soporte es más débil que en GdAu₂, se demuestra una relación lineal de la densidad de estados electrónicos con la constante reticular. Asimismo, esta define la periodicidad de la superred de la aleación y de su texturización a nanoescala.

Las propiedades electrónicas, definidas por el apilamiento de los átomos de las aleaciones con el sustrato de soporte, determinan también la posición preferente de adsorción de moléculas de ftalocianina. Esta posición se mantiene desde recubrimientos muy bajos, es decir, moléculas aisladas, hasta la finalización de una capa. Esto sugiere que el empaquetamiento atómico de la aleación determina también su reactividad química.

Para la demostración de las propiedades locales de estas redes nanoestructuradas ha sido necesaria la adquisición y puesta en marcha (es decir, instalado y optimizado) de un microscopio de efecto túnel en ultra alto vacío a temperatura variable hasta 1 Kelvin (K), ubicado en el centro de física de materiales (UPV/EHU) de San Sebastián/Donostia. Este instrumento es fundamental en la caracterización estructural de la aleación y el simultáneo conocimiento de sus propiedades electrónicas de los estados ocupados y desocupados con una resolución espacial a nanoescala.

Abstract

The aim of the experimental work presented in this thesis is the structural and electronic characterization of the two-dimensional alloys formed when Gd is deposited on Ag(111) and Au(111) surfaces. These alloys form stoichiometric structures with unit cell size different from that of the clean substrate. This lattice mismatch, combined with a weak interaction between the alloy layer and the underlying substrate, causes the formation of a continuous but incommensurate superstructure on the surface, called a Moiré pattern. The Moiré is characterized by a periodic variation in the alloy's atoms and its coupling to the substrate. This is reflected in a buckling perpendicular out-of-plane of the alloy, due to atomic relaxation. The nanoscale characterization of the alloys reveals that these structural effects determine the electronic structure. The bi-dimensional alloys have a texturization with the Moiré pattern periodicity.

In addition, the lattice constant atomic, change in-plane by controlling growth temperature and therefore its electronic structure. Particularly, in the GdAg_2 alloy where coupling force with the substrate is weaker than in GdAu_2 . Moiré pattern GdAg_2 has a linear relationship of the density of the state whit reticular constant. Additionally, this defines the periodicity of the alloy's superlattice and its texturization at nanoscale.

Electronic properties are defined by the alloy staking atoms with the support substrate that stablish the preferred adsorption position phthalocyanines molecules. This position is maintained from the very low coatings, i.e. isolates molecules, up to a monolayer. This suggests that atomic staking of the alloy also determine its chemical reactivity.

For demonstration of the local properties of these nanostructures networks, it has been acquired and it's perfectly working (installed and optimized) a scanning tunnelling microscope in ultra-high vacuum at temperature variable up to 1 Kelvin (K), located on the material physics centre (UPV/EHU) of San Sebastian/Donostia. This instrument is fundamental on the structural characterization of the alloy and the simultaneous knowledge of its electronic properties of the occupied and unoccupied states with a spatial resolution on an atomic scale.

Capítulo 1

1- Introducción

Las nuevas tecnologías se han logrado gracias al desarrollo de nuevos materiales o por la modificación de las propiedades de los ya existentes. Como por ejemplo, materiales semiconductores para el desarrollo de procesadores y dispositivos de almacenamiento (memorias) para ordenadores. Cada año, hay procesadores más pequeños y potentes por la miniaturización de los chips, con una mejora en la velocidad de procesamiento de la información, menor consumo de energía y mayor potencia por vatio. Muchas de estas prestaciones en las que se involucran los materiales están relacionadas con procesos que ocurren en la superficie. Para lograr entender lo que ocurre, se necesita que su estudio se lleve a nivel atómico. El estudio de la superficie a su nivel elemental surge como una nueva disciplina científica llamada nanociencia.

El primero en hablar de miniaturización fue el premio nobel de física Richard Feynman en 1959 con una conferencia titulada *“Hay mucho sitio en el fondo”* donde presentó una nueva visión de la ciencia de los materiales. Predijo que si colocábamos los átomos en la forma que quisiéramos podríamos miniaturizar sistemas electrónicos y de almacenamiento de información en dimensiones inimaginablemente pequeñas (R. Feynman, 1959). Además también señaló la posibilidad de obtener nuevas propiedades en los materiales a esta escala. Sin embargo, la tecnología presente en el momento en que dio su charla no era lo suficientemente avanzada para desarrollar sus ideas. A través de los años, técnicas como la litográfica por haz de electrones o iones se hicieron más comunes para la construcción de dispositivos electrónicos en dimensiones pequeñas, pero las resoluciones de éstas y otras técnicas similares son más grandes que las dimensiones de un átomo.

Uno de los objetivos principales de estos estudios a nivel atómico es la búsqueda de materiales para el desarrollo de los dispositivos actuales con mejores prestaciones y a tamaños cada vez más pequeños. El desarrollo de dispositivos hacia la miniaturización ha ido en aumento en las últimas décadas con mejores prestaciones que a nivel micro. El objetivo es la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia a la escala del nanómetro (de 0.1 a 100 nanómetros, del átomo hasta por debajo de la célula). A este tamaño nuevos conceptos y propiedades (físicas, químicas, biológicas, mecánicas, electrónicas) surgen como consecuencia de esa escala tan reducida.

Esta tesis proporciona un conocimiento fundamental para un posible desarrollo de la miniaturización de dispositivos funcionales, como por ejemplo, la posible manipulación de la estructura electrónica de una capa metálica bi-dimensional. Una variación periódica de su acoplamiento está dada por la posición de sus átomos con el sustrato de soporte. Esta posición atómica (On Top, HCP y FCC, como se verá más adelante) origina una frecuencia periódica

de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi y que también se ve reflejada en el potencial de la superficie. Esta monocapa (1ML) es una aleación bidimensional con gadolinio, que tiene una interacción débil sobre la superficie de dos metales nobles creando la estructura de un patrón de la Moiré. Se demostrará que las aleaciones tienen una relación lineal de la constante de red atómica con sus propiedades electrónicas determinadas por el estrés que es controlado por medio de la temperatura. Esto es novedoso debido a que hasta ahora solo se había visto en semiconductores y no metales (K. He, 2013) (H. Conley, 2013). Adicional a esto, el sustrato tiene una relajación atómica sufriendo un pandeo (en inglés, buckling) debido al acoplamiento de la aleación. Veremos cómo pequeños cambios del tamaño de sub-angstrom son suficientes para modificar las propiedades físicas y químicas, así como, la estructura de bandas, la interacción de canje y su reactividad química.

Esta modulación espacial y electrónica del patrón de la Moiré lo hace propicio para el crecimiento de nano-estructuras moleculares auto-organizadas, ya que en los últimos años ha surgido un gran interés debido a sus propiedades físicas (G. Whitesides, 2002) y al potencial de estos sistemas en la fabricación de semiconductores orgánicos (C. Dimitrakopoulos, 2002). La interfaz metal/molécula es importante para muchos dispositivos, y representan un sistema único donde interactúan los estados metálicos extendidos con los estados moleculares localizados. La interacción entre estos dos tipos de estados puede dar lugar a nuevos estados híbridos metal/molécula, con las propiedades de transporte de bandas metálicas, pero con significativa superposición de la función de onda de la molécula. En una molécula aislada, las propiedades electrónicas de una molécula aislada juegan un proceso decisivo en muchos procesos fundamentales, como por ejemplo en catálisis (K. Janssen, 2014) y en dispositivos electrónicos moleculares (C. Joachim, 2000) (C. Collier, 2001). La ftalocianina (H_2Pc) utilizada en esta tesis es una molécula que presenta características de auto-ensamble, bajo coste y una gran versatilidad para diferentes aplicaciones (celdas solares, transistores, sensores, etc). La molécula aislada presenta dos sitios de absorción sobre la Moiré, influenciada por la posición atómica de los átomos de gadolinio de la aleación. En 1 ML, las moléculas tienden a ensamblarse formando una estructura ordenada que sigue la topografía impuesta por el patrón de la Moiré.

Para logra observar experimentalmente este tipo de estudios, en 1971 se creó el primer instrumento para intentar ver la topografía atómica de una superficie llamado “topographiner”. El topógrafo era un dispositivo que utilizaba un controlador piezoeléctrico para escanear una superficie cuya sonda se encontraba aproximada a 100nm por encima de la superficie de la muestra. Utilizando una corriente de emisión de campo inducida por la aplicación de un voltaje positivo de unos pocos kilovoltios a la muestra, el topógrafo podría producir una imagen de la superficie con una resolución lateral de 400 nm (R. Young, 1971) (R. Young, 1972). Su utilidad como instrumento para medición atómica falló, debido a las limitaciones de desacoplamiento de los ruidos ambientales en el laboratorio y por el régimen de emisión de campo en el que se trabajaba. En la década de los 80 Binnig and Rohrer y sus colaboradores en los laboratorios de IBM, desarrollaron un nuevo instrumento llamado “*microscopio de efecto túnel*” (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) con un mejor sistema para evitar

vibraciones y componentes electrónicos más sofisticados que permitieron el posicionamiento preciso de una punta metálica y se establece de forma experimental el concepto de efecto túnel para “ver” átomos individualmente en la superficie (G. Binnig H. R., 1982) (G. Binnig H. R., 1983). Al aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra se establece, por el efecto túnel (se explicará más adelante), una corriente eléctrica. Si esta es mantenida constante y se escanea la superficie, se puede lograr una imagen resuelta atómicamente mediante los pequeños cambios de distancia entre la punta y la muestra. La capacidad de resolver atómicamente las superficies ha hecho de este instrumento una poderosa herramienta en las investigaciones de efectos químicos y físicos en las superficies. Tanto es así, que sólo cuatro años después de su invención Binnig y Rohrer fueron galardonados con el premio Nobel.

El STM fue el primero de lo que ahora es una familia de microscopios de barrido, todos ellos basados en una sonda sensible a las interacciones a nano-escala, ya sea magnéticas, fuerzas de contacto o túnel. La capacidad de la instrumentación continúa mejorando y ampliándose. El STM hoy en día, puede estar integrado en sistema de ultra alto vacío (Ultra High Vacuum, UHV) (A. Chambers, 1998) y trabajar a bajas temperaturas (Low Temperature, LT). Gracias a todas estas mejoras, el STM es el único instrumento que tiene la capacidad de analizar simultáneamente las propiedades estructurales y electrónicas de una superficie a escala atómica (G. Binnig H. R., 1983). Además, es una técnica local, es decir, se puede medir un solo átomo y tener acceso tanto de sus estados ocupados como desocupados. También nos permite explorar diferentes aspectos de la superficie, como las interfaces superficiales nanoestructuradas (R. Wiesendanger, 1998), las estructuras electrónicas de semiconductores (R. Hamers, 1986), metales (Y. Kuk, 1990), superconductores (S. Pan, 1998), la manipulación individual de átomos o moléculas (S. Hla, 2005), el momento de spin (A. Heinrich, 2004), y el magnetismo usando el spin de polarización (SP-STM) (Wiesendanger, 2009).

El sistema de medida utilizado en esta tesis, es el LT-STM en condiciones de UHV. Con las bajas temperaturas (77K o 1.2K) de medida, se logra una caracterización de las nano-estructuras con una alta resolución atómica y energética. Para lograr la operatividad de este microscopio, hice parte del ensamble y puesta a punto del equipo junto a la Dra. Vitali. Sin embargo, problemas técnicos durante el transcurso de mi tesis doctoral fueron surgiendo, retrasando los tiempos de medida e influyendo en la metodología y optimización de algunos datos. Algunos problemas como, el ruido mecánico y electrónico inviables para la toma de imágenes, la termalización de la muestra influyendo en las imágenes y en los puntos de medida de la espectroscopia, el movimiento discontinuo de la punta a temperatura de He la cual chocaba o nunca entraba en túnel con la muestra, etc. Afortunadamente la mayoría de los problemas se fueron solventando pero a un coste de tiempo y dinero.

Para entender el desarrollo del trabajo de investigación, el documento está dividido en los siguientes capítulos:

- **Capítulo uno:** el presente, se introduce y motiva el tema investigativo descrito en la presenta tesis.

- **Capítulo dos:** se da una breve introducción a la teoría y principios básicos del STM y del STS, que son las técnicas experimentales principales usadas para caracterizar las aleaciones en esta tesis.
- **Capítulo tres:** se realiza una breve descripción del sistema experimental utilizado durante la tesis. Se detalla el equipo de UHV y los dispositivos que lo componen.
- **Capítulo cuatro:** se resumen las características estructurales y electrónicas de las superficies que se pretende investigar que han sido descritas en trabajos anteriores. También se explican unos conceptos básicos acerca de la formación de la interfaz no conmensurada con diferentes materiales.
- **Capítulo cinco:** se detalla el estudio de la aleación GdAg_2 , en función de la temperatura y de la constante de red atómica. La constante de red de esta aleación, a diferencia del GdAu_2 descrita en el capítulo 6, puede ser controlada térmicamente creando estrés de hasta 7% en la superficie. Esto genera variaciones en las propiedades electrónicas y la formación de las hetero-estructuras. Además se demuestra la interacción de la aleación con el sustrato. La interacción de la aleación varía con la posición empaquetamiento geométrico con respecto a los átomos del sustrato de soporte. Esto induce localmente, efectos de relajación estructurales muy relevantes para entender la formación de una textura electrónica y de espín con variaciones nanométricas en la superficie de esta superficie.
- **Capítulo seis:** se describe el diagrama de fases bidimensional de la aleación GdAu_2 , en función de la cobertura de Gd y de la temperatura de la muestra en el momento de la evaporación. Se realiza un estudio detallado de las propiedades estructurales y electrónicas de las diferentes fases.
- **Capítulo siete:** se estudian las imágenes de resonancia de las dos superestructuras que nos permiten entender una variación de la función de trabajo local.
- **Capítulo ocho:** se caracteriza el crecimiento y las propiedades electrónicas de interfaces orgánicas (ftalocianinas) en la superficie de la aleación GdAu_2 .

Bibliografía

- A. Chambers, R. F. (1998). *Basic Vacuum Technology*. Bristol and Philadelphia: IOP Publishing.
- A. Heinrich, J. G. (2004). Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy. *Science* 306, 466.
- C. Collier, J. J. (2001). Molecular-Based Electronically Switchable Tunnel Junction Devices. *Journal of the American Chemical Society* 123, 12632.
- C. Joachim, J. G. (2000). Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices . *Nature* 408, 541.
- G. Binnig, H. R. (1982). Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* 49, 57.
- G. Binnig, H. R. (1983). 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters* 50, 120.
- H. Conley, B. W. (2013). Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano letters* 13 (8), 3626.
- J. Qu, B. G. (2014). Donor–spacer–acceptor monodisperse conjugated co-oligomers for efficient single-molecule photovoltaic cells based on non-fullerene acceptors. *Journal Mater. Chem. A* 2, 3632.
- K. He, C. P. (2013). Experimental Demonstration of Continuous Electronic Structure Tuning via Strain in Atomically Thin MoS₂. *Nano letters* 13, 2931.
- K. Janssen, G. C. (2014). Single molecule methods for the study of catalysis:from enzymes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 43, 990.
- R. Feynman. (1959). There's Plenty of Room at the Bottom., (pág. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>).
- R. Hamers, R. J. (1986). Surface Electronic Structure of Si (111)-(7×7) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters* 56, 1972.
- R. Wiesendanger. (1998). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press.

- R. Young, J. W. (1971). Observation of metal-vacuum-metal tunneling, field emission and the transition region. *Physical Review Letters* 27, 992.
- R. Young, J. W. (1972). The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography. *Review of Scientific Instruments* 43, 999.
- S. Hla. (2005). Scanning tunneling microscopy single atom / molecule manipulation and its application to nanoscience and technology. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 23, 1351.
- S. Pan, E. H. (1998). Vacuum tunneling of superconducting quasiparticles from atomically sharp scanning tunneling microscope tips. *Applied Physics Letters* 73, 2992.
- Wiesendanger, R. (2009). Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. *Reviews of modern physics* 81, 1495.
- Y. Kuk, P. S. (1990). Scanning tunneling spectroscopy of metal surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 289.

Capítulo 2

2- Técnicas experimentales de medida

En este capítulo se explica el funcionamiento del microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy; STM) en la modalidad de adquisición de imágenes de superficie y de su caracterización espectroscópica (Scanning Tunneling Spectroscopy; STS).

2.1 Microscopio de efecto túnel

Una importante capacidad del STM es la de lograr información estructural de una superficie con resolución espacial atómica. Este instrumento de medida se ha transformado en una técnica fundamental en la investigación de efectos que ocurren en las superficies. A pesar de que esta capacidad del microscopio es solo una pequeña parte de la información que se puede lograr, hoy en día casi no hay publicaciones que no enseñen una imagen topográfica de la superficie investigada. Aquí se desarrollan algunos conceptos básicos de la microscopía y su capacidad de lograr información local de la densidad de estados electrónicos, que se han utilizado en este trabajo.

El principio fundamental del funcionamiento del microscopio de efecto túnel se basa en el efecto cuántico del túnel de los electrones. Este efecto se basa en la probabilidad que tiene un electrón para atravesar una barrera de potencial. Dicha probabilidad dependerá exponencialmente de la anchura de la barrera. En la mecánica clásica esta probabilidad es nula ya que el objeto se comporta como una partícula y no como una onda. Este efecto se describirá detalladamente más adelante.



Figura 2.1: Esquema representativo del efecto túnel en una dimensión.

El microscopio dispone de una punta metálica conductora muy afilada, idealmente terminada en un solo átomo la cual se aproxima a una superficie (semi)-conductora, hasta que se establece una corriente túnel. Este instrumento de medida nos permite obtener información de

la topografía del material y sus propiedades electrónica. Esta información es adquirida por el monitoreo de la corriente túnel constante (se explicara más adelante), a medida que la posición de la punta escanea la superficie es mostrada en forma de imagen como se observa en la figura 2.2. Con esto se logra una resolución atómica que se explicará en términos científicos más adelante. Continuando con la descripción del funcionamiento del microscopio, la punta (típicamente un alambre de Platino/Iridio-PtIr o wolframio-W, afilada químicamente), se acerca hacia la muestra mediante un transductor piezoeléctrico que le permite un sistema amplio de movimiento (coarse approach). En nuestro sistema, el movimiento entre los dos electrodos (punta – muestra) puede ser observado a través de una cámara óptica que nos permite detener la punta hasta una distancia prudente. A continuación se selecciona el feedback que es sistema que controla el movimiento y que hace que la punta se acerque hacia la muestra paso a paso mientras se cheque si la corriente túnel ha alcanzado el prefijado por el operador. Si éstas difieren, el lazo trata de eliminar la diferencia aplicando una tensión al material piezoeléctrico que ajusta la distancia de la punta a la superficie.

El condiciones estándar con un voltaje aplicado de cerca 1eV y una corriente de túnel de 0.5 – 1 nA la distancia de la punta a la superficie es aproximadamente de 10Å.

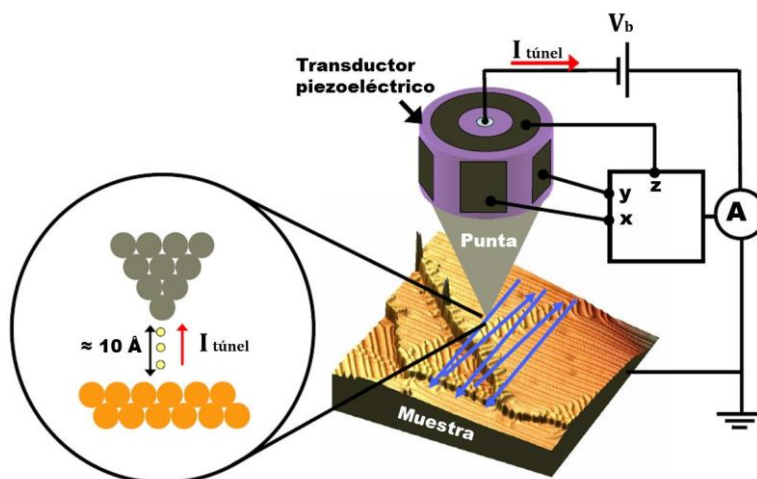


Figura 2.2: Esquema de un sistema de STM. Las flechas azules nos muestran el proceso de escaneo de la punta sobre una muestra de oro (111). Al aplicar un voltaje (V_b) entre la punta y la muestra se establece una corriente túnel ($I_{túnel}$) cuando la distancia es suficientemente pequeña ($\approx 10 \text{ Å}$).

El recorrido de la punta sobre el plano XY paralelo a la superficie de la muestra (líneas azules de la Fig. 2.2) se logra bajo potenciales controlados de la deformación de los piezoeléctricos así como el control de la distancia punta-muestra en Z.

Las propiedades de estos materiales fueron observadas por primera vez por Pierre y Jacques Curie, mientras estudiaban la compresión del cuarzo (J. Curie, 1880). Si se ejerce presión mecánica el material adquiere una polarización eléctrica. Otra propiedad importante que lo hace funcional para el STM es su propiedad inversa. Es decir, si la placa del material piezoeléctrico se somete a un voltaje variable, el material se comprime o se relaja, oscilando a los impulsos

de potencial a los cuales se está sometiendo. Tiene la capacidad de escanear una superficie y obtener imágenes atómicas con una precisión de picómetros aplicando pequeños voltajes (2.3a,b).

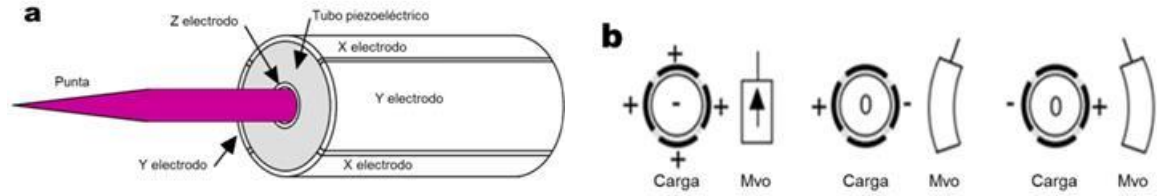


Figura 2.3: Transductor piezoeléctrico del STM: a) Descripción del tubo piezoeléctrico y de sus electrodos en un STM. b) Esquema de la deformación del tubo piezoeléctrico en función de los voltajes aplicados.

El parámetro que hace posible la adquisición de imágenes de la topografía de la superficie es la corriente túnel. Hay dos modos habituales de adquirir imágenes de topografía, a corriente constante y altura constante (J. CHEN, 1993) (C. BAI, 2000):

El modo a *corriente constante* (utilizado en esta tesis) implica que la punta escanea la muestra con una corriente de túnel constante ($I_{\text{túnel}}$). Esta condición se logra mediante un lazo de retroalimentación que ajusta a cada variación detectada en la corriente, la distancia de la punta a la muestra. La desventaja de este método es la relativa baja velocidad de escaneo. Cuando la velocidad es mucho más alta, el lazo de retroalimentación no alcanza a corregir la posición de la punta y podría chocar con la superficie de la muestra (Fig. 2.4a). Así, en las imágenes de topografía, se convierte el movimiento de la posición vertical (z) de la punta en función de la posición lateral sobre la superficie (x,y), obteniendo así un mapa tridimensional $z(x,y)$, que también contiene información electrónica, como se verá en la descripción teórica.

El modo de *altura constante* es preferido para barridos de mayor rapidez en áreas muy pequeñas o en superficies atómicamente planas. Sin embargo, este método es mucho menos usado en la práctica ya que la altura no debe superar la distancia punta-muestra en túnel (z) puesto que la punta puede terminar chocándose contra escalones o clústeres, siendo el lazo de retroalimentación inactivo (Fig. 2.4b).

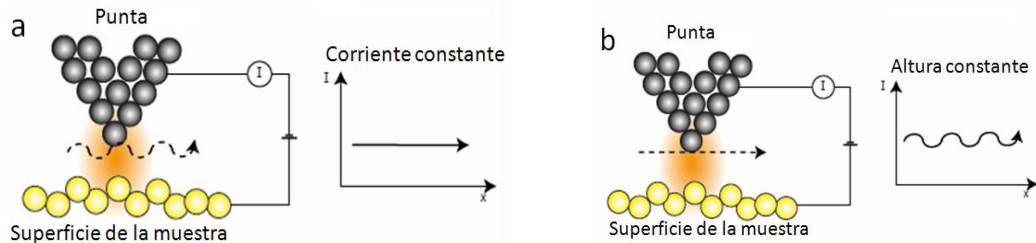


Figura 2.4.: Comparación entre los dos modos de operar el microscopio de efecto túnel: a) Corriente constante. b) Altura constante

2.2 Descripción teórico del efecto túnel

Hay varias teorías del efecto túnel en la unión metal-vacío-metal y a varios rangos de voltaje (J. CHEN, 1993). En esta sección, solo se hará una breve introducción del efecto túnel descrito por Bardeen (J. Bardeen, 1961) que años después fue aplicada al STM por Tersoff-Hamann (J. Tersoff, 1983). Información adicional puede ser encontrada en cualquier libro de mecánica cuántica.

Como se mencionó anteriormente, según la mecánica clásica considera las barreras de potencial impenetrable por los electrones. En la mecánica cuántica, el electrón tiene una probabilidad finita de atravesar la barrera en función de la anchura de esta. Si esta es suficientemente fina, los electrones pueden atravesarla. Aplicando un voltaje entre los dos lados de la barrera, el número de electrones que atraviesan es mayor en la dirección del electrodo (punta o muestra) con el potencial más bajo y la corriente de túnel aumenta la probabilidad de atravesarla, generando una corriente medible.

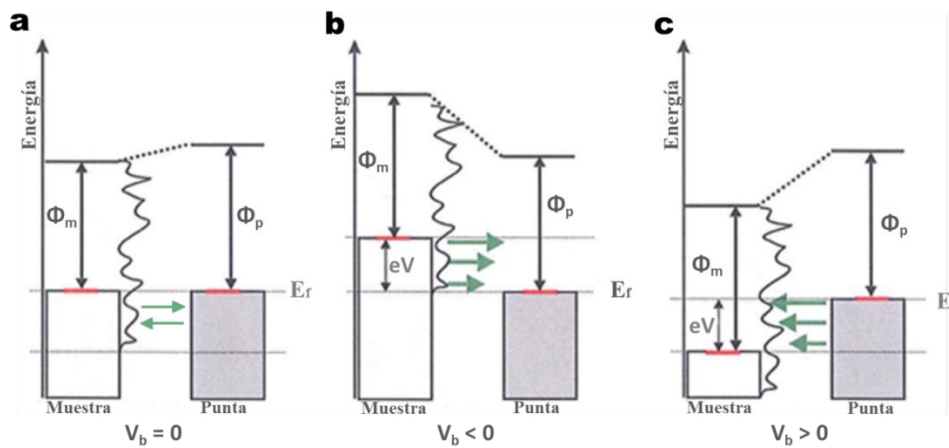


Figura 2.5: Diagrama de energía que describe el paso del electrón túnel a través del vacío: a) Cuando no se aplica un voltaje (V_b) a la muestra, el número de electrones que atraviesan es el mismo en las dos direcciones. Cuando el voltaje aplicado a la muestra es negativo b) y positivo c) Φ_m y Φ_p son la función de trabajo de la muestra y de la punta, respectivamente.

En la figura 2.5 se muestra un diagrama unidimensional de energías que describe la corriente de túnel generada por los electrones que pasan de la muestra a la punta separada por una distancia (gap) en vacío. Cuando no se aplica ningún voltaje (Fig. 2.5a), los estados ocupados de la punta y la muestra se encuentran alineados, estableciendo una corriente (igual cantidad de electrones en los dos sentido). Sin embargo, cuando el voltaje aplicado entre la punta y la muestra es negativo (Fig. 2.5b) o positivo (Fig. 2.5c), los electrones de los estados ocupados de la muestra pasan a los estados desocupados de la punta (Fig. 2.5b), o viceversa (Fig. 2.5c), estableciéndose una corriente túnel si la barrera es lo suficientemente estrecha.

Este proceso se puede explicar mediante la ecuación de Schrödinger para una partícula en un espacio tridimensional, cuya resolución requiere diferentes grados de aproximación. Sin

embargo, una primera simplificación se logra tratándolo como una onda unidimensional independiente del tiempo. Esta ecuación mecánica cuántica es equivalente a la ecuación de la energía clásica donde $E_{Total} = E_{Cinetica} + E_{Potencial}$.

$$E \Psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + U(x) \Psi(x) \quad 2.1$$

donde m es la masa del electrón, \hbar es $h/2\pi$ donde h es la constante de Planck, Ψ es la función de onda, E es la energía del electrón y U es el potencial de la barrera. Esta es una ecuación diferencial parcialmente en x , cuya solución en la barrera está dada por:

$$\Psi(x) = \Psi(0)e^{\pm ikx} \quad 2.2$$

Donde $k = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar}$ es llamado el vector de onda y $\Psi(0)$ es la función de onda con una posición inicial de $x = 0$.

En el caso del STM, la probabilidad del efecto túnel podría escribirse como:

$$P_n(x) = |\langle \Psi(x) \rangle|^2 = |\Psi_n(0)|^2 e^{-2kx} \quad 2.3$$

donde P_n es la probabilidad de encontrar un electrón en un estado n vacío, x es la distancia entre la punta y la muestra.

La corriente túnel es proporcional al número de estados electrónicos en la punta (muestra) Ψ_n dentro de un intervalo de energía $(E_f - eV, E_f)$ definido por un voltaje bias (eV). Por lo tanto la corriente túnel después de aplicar un voltaje está definido como:

$$I_p \propto \sum_{E_f - eV}^{E_f} P_n(x) = \sum_{E_f - eV}^{E_f} |\Psi_n(x)|^2 = V * \rho_m(x, E_f) \quad 2.4$$

donde $\rho_m(x, E_f)$ es la LDOS de la muestra en la posición x . Teniendo en cuenta que:

$$\rho_m(x, E_f) = \rho_m(0, E_f)e^{-2kx} \quad 2.5$$

Y sustituyendo en la ecuación 2.5, la corriente túnel puede ser escrita como:

$$I_p \propto V * \rho_m(0, E_f) * e^{-2kx} \quad 2.6$$

donde $\rho_m(0, E_f)$ es la densidad local de estados, LDOS de la muestra a $x = 0$. La corriente túnel es proporcional a la LDOS de la muestra y exponencialmente de la distancia punta-muestra. Por ejemplo, un cambio de 1 Å en la distancia punta-muestra cambia la corriente túnel en un orden de magnitud (J. CHEN, 1993).

2.3 Espectroscopia de efecto túnel

Una importante aplicación del STM es la resolución espacial de la espectroscopia de efecto túnel (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS). Esta técnica nos permite investigar de manera local los estados electrónicos de la superficie con una resolución espacial sub-nanométrica a una energía dada. El STS cuenta con dos ventajas fundamentales que lo hacen versátil con respecto a otras técnicas de espectroscopia de superficie (por ejemplo, X ray Photoemission spectroscopy, XPS; Auger electron spectroscopy, AES etc.). La primera es que es una técnica local, es decir, no hace el promedio de un área determinada como lo hacen la mayoría de las técnicas de superficies. La segunda, es que se tiene acceso tanto a estados electrónicos ocupados como desocupados de la superficie y por lo tanto es posible el estudio simultáneo de las bandas de valencia y de conducción de la muestra, además se pueden visualizar dichos estados en la superficie (mapas de conductancia).

2.3.1 Análisis teórico

En la sección 2.2, se observaron las ecuaciones túnel para adquirir información acerca de la LDOS. Estas ecuaciones podrían extenderse para obtener información acerca de la conductancia de la estructura electrónica del sustrato. Con el fin de hallar una expresión general de la corriente túnel (I_T), se suman todos los estados electrónicos de la muestra (E_m) que contribuye a la corriente túnel. El rango de energía disponible después de haber aplicado un voltaje se escribe de la siguiente manera:

$$I_T(V) \propto \int_0^{eV} \rho_m(E - eV + \epsilon) \rho_p(E + \epsilon) T(E, eV, x) dE \quad 2.7$$

donde $T(E, eV, x)$ es el coeficiente de transmisión a través de la barrera. $T(E, eV, x) = e^{-2(x+R)k}$ con $k = \sqrt{\frac{2m\Phi_{eff}}{\hbar^2}}$, donde $\Phi_{eff} = \frac{1}{2}(\Phi_m + \Phi_p + eV) - E$, con el voltaje dependiente de la altura de la barrera efectiva. Si se asume una densidad de estados de la punta constantes y pequeños voltajes entonces el diferencial de la corriente túnel puede ser escrito como:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_m(\epsilon) \rho_t(eV + \epsilon) T(eV, eV) \quad 2.8$$

En la ecuación anterior se puede observar que dI / dV es proporcional a la LDOS de la punta y de la muestra a la energía $E = eV$.

La forma de obtener la conductancia diferencial, y por lo tanto, realizar una medición dI/dV es obtener una curva I/V y posteriormente diferenciarla con respecto a V . Como en cualquier diferenciación numérica cualquier ruido presente en el conjunto de datos se amplificará y se necesitara otra etapa numérica para el suavizado de la curva.

Una mejor resolución se puede alcanzar aplicando una pequeña modulación al potencial aplicado y detectar la conductancia diferencial por medio de un amplificador de Lock-in.

2.3.2 Amplificadores lock – in

Los amplificadores lock-in (ALIs) son instrumentos muy usados en la ciencia y en la ingeniería. Son capaces de medir señales periódicas de voltaje o de corriente con amplitudes muy pequeñas y en presencia de altos niveles de ruido. Funcionan como un filtro muy selectivo. Esto es posible gracias a que los ALIs utilizan una señal de referencia con una técnica conocida como detección sensible de fase (Phase Sensitive Detection, PSD). Las señales de ruido y otras frecuencias distintas de la de referencia, se rechazan y no afectan la medida, permitiendo así que el instrumento tenga una buena sensibilidad. Esta señal de referencia posee alta pureza espectral y la misma frecuencia de la señal a medir (M. Osvaldo, 2007). Esta sincronización normalmente es llevada a cabo por un lazo de enganche de fase (Phase Locked Loop, PLL).

Como el lock-in necesita una señal de referencia, típicamente un experimento se excita a una frecuencia dada y el lock-in detecta la respuesta del experimento a la frecuencia de referencia. En el diagrama de la Figura 2.6, la señal de referencia es una onda cuadrada a la frecuencia r .

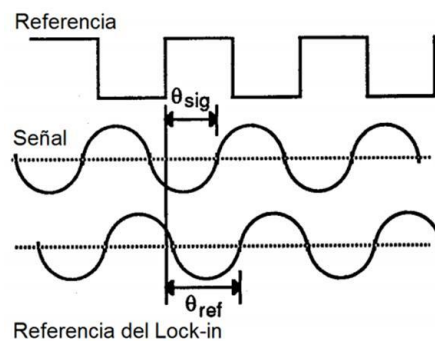


Figura 2.6: Relación entre la referencia del Lock-in, la señal y la referencia.

Esta podría ser la salida de sincronización de un generador de funciones. Si la salida sinusoidal del generador de funciones se utiliza para excitar el experimento, la respuesta

podría ser la forma de onda que se indica en la parte inferior de esa misma figura anterior. La señal está dada por:

$$V_{SIG} * \sin(\omega_R t + \theta_{SIG}) \quad 2.9$$

donde V_{SIG} es la amplitud de la señal a medir. El lock-in genera su propia onda sinusoidal como referencia:

$$V_L * \sin(\omega_L + \theta_{REF}) \quad 2.10$$

El lock-in amplifica la señal utilizando un detector sensible a la fase o multiplicador. La salida del PSD es simplemente el producto de dos ondas sinusoidales.

$$\begin{aligned} V_{PSD} &= V_{SIG} V_L \sin(\omega_R t + \theta_{SIG}) \sin(\omega_L t + \theta_{REF}) \\ &= \frac{1}{2} V_{SIG} V_L \cos([\omega_R - \omega_L]t + \theta_{SIG} - \theta_{REF}) \\ &\quad - \frac{1}{2} V_{SIG} V_L \cos([\omega_R + \omega_L]t + \theta_{SIG} + \theta_{REF}) \end{aligned} \quad 2.11$$

La salida del PSD consiste en dos señales en corriente alterna, una a la diferencia de frecuencias ($\omega_R - \omega_L$) y otra a la suma ($\omega_R + \omega_L$). Si la salida de la detección sensible de fase se hace pasar a través de un filtro, las señales en corriente alterna quedarían eliminadas. Sin embargo, si ω_R es igual a ω_L , la componente de diferencia de frecuencias será una señal en corriente directa (DC). En este caso, la salida filtrada para el PSD será

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{SIG} V_L \cos(\theta_{SIG} - \theta_{REF}) \quad 2.12$$

Esta señal es una señal continua proporcional a la amplitud de la señal

2.3.3 Espectros dI/dV

Para la medida de STS se procede de la siguiente manera: la punta se coloca en el lugar deseado de la superficie (Fig. 2.7a, punto rojo) y se abre el lazo de retroalimentación de tal forma que la distancia punta – muestra se mantiene constante. Se hace un barrido de voltaje en el rango de energía de interés y se registra la curva de corriente túnel I_T/V y la derivada de $\sigma = dI/dV$ como una función de la variación de voltaje. Un cambio de pendiente de la curva I/V , resulta más notorio en la curva σ . En la figura 2.7b se muestra un ejemplo de la estructura electrónica del Au(111) donde se refleja su estado de superficie, que resulta notorio la forma a escalon del espectro a una energía aproximada de -445meV.

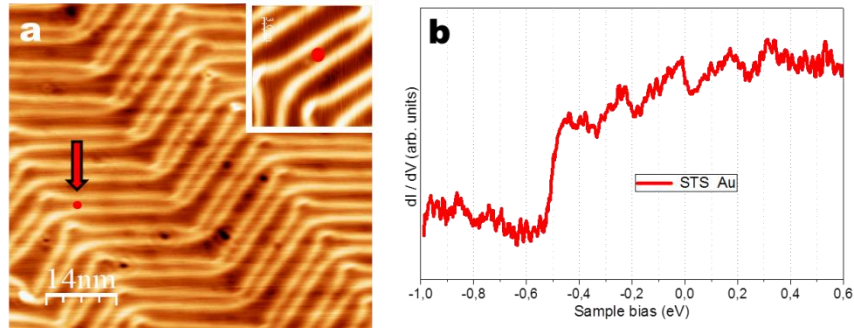


Figura 2.7: a) Imagen de STM de la superficie de Au(111) medida a una temperatura de 4.2K. b) Curva dI/dV adquirida sobre la superficie en el punto indicado con el círculo rojo. El incremento de señal en -0.48eV corresponde al estado de la superficie.

2.3.4 Mapa dI/dV

Hasta ahora se ha discutido la posibilidad de medir la LDOS en un punto específico. Sin embargo otra aplicación interesante del STM radica en la posibilidad de resolver espacialmente la densidad de estados a energías constantes de los sistemas sobre un área determinada de la muestra. En sí, los mapas dI/dV ofrecen una imagen de la densidad local de estados (LDOS) a una energía definida eV resuelta en el espacio. Este tipo de mapa se obtiene escaneando la superficie mientras se modula el voltaje y detecta la señal del lock-in en cada punto de la escansión espacial. En este trabajo voy a usar la palabra mapas dI/dV o mapas de conductancia, de manera intercambiable.

La velocidad de toma de datos está definida por los parámetros de adquisición del ALI y del número de puntos en la imagen y de la calidad de la señal. Dependiendo del tamaño del área de medida, el tiempo de medición en nuestros experimentos puede variar entre 15 y 60 minutos y por lo tanto necesitan de un sistema térmicamente y mecánicamente estable. Estos mapas de conductancia se utilizan para el estudio de la estructura electrónica de las superficies y nano-estructuras ya que resuelve espacialmente la DOS a una energía deseada.

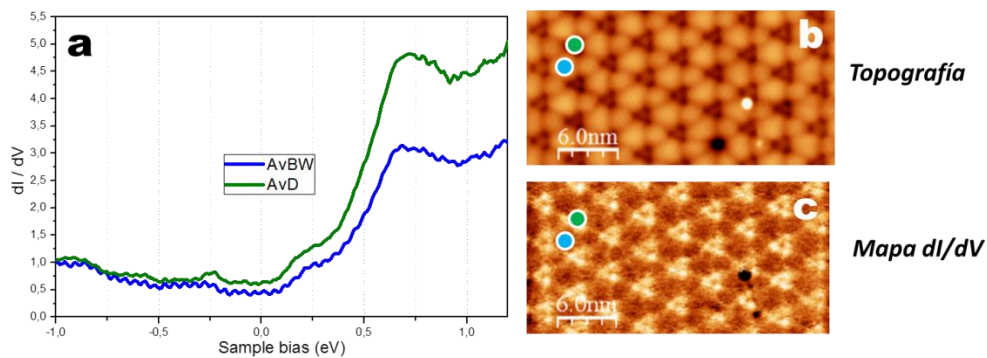


Figura 2.8: Imágenes de topografía y mapa de conductancia a una energía del pico detectado en el espectro de STS del patrón de la Moiré adquiridos con la ayuda del Lock-In. b) 650meV/200pA

Un ejemplo se puede observar en la figura 2.8 del patrón de la Moiré del GdAu_2 (que se explicará en detalle más adelante) donde un espectro de STS en el rango de energía de -1.0 a 1.2eV es observado en dos posiciones (punto verde y azul). Un pico de $\approx 650\text{meV}$ es observado presentado una mayor intensidad en la zona oscura (D) de la topografía de la Moiré. Para mirar su distribución espacial a esta energía se realiza un mapa dI/dV . Comparando estas dos imágenes resulta claro que la mayor densidad de estado a 650meV está localizada en la zona oscura de la superficie de la Moiré.

2.4 Mediciones complementarias

En principio, nuestro sistema está diseñado para medir simultáneamente imágenes de AFM y STM por medio de un sensor llamado KolibriSensor, que se explicará brevemente más adelante. Este sensor fue instalado al final de la toma de datos de esta tesis y algunas imágenes de STM y datos de espectroscopias fueron realizados con este sensor. Aunque no se lograron tomar imágenes de AFM se hará una breve descripción del AFM para entender el funcionamiento del KolibriSensor.

2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Al STM le resulta imposible establecer una corriente túnel (I_T) en materiales aislantes. Para salvar esta limitación inherente a esta técnica de medida se desarrolló la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) (G. Binnig, 1986).

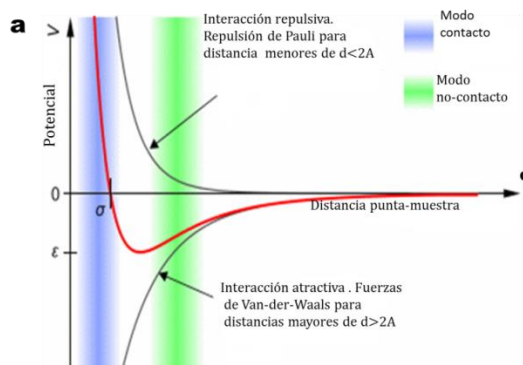


Figura 2.9: a) Fuerzas intermoleculares entre punta-muestra en función de la separación entre ambas.

El AFM es la extensión más directa del STM, y es especialmente útil en el estudio de superficies de materiales no conductores. Este instrumento, en lugar de detectar la corriente túnel entre la punta y la muestra, se basa en las fuerzas de interacción que existen entre los átomos de la punta y los átomos o moléculas de la superficie de la muestra (Fig. 2.9a).

Un cantiléver recorre de manera automática una superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (para obtener información de altura), o a una altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra.

Uno de los principales modos de operación es el de no-contacto (NC). Este fue desarrollado con el objetivo de mejorar la sensibilidad del AFM cuando se opera en el vacío (T. Albrecht, 1991), hasta el punto de que permite alcanzar resolución atómica verdadera de manera rutinaria (F. Giessibl, 1995). La denominación “no contacto” se debe a que la distancia punta-muestra es lo suficientemente elevada como para que solo se establezcan fuerzas atractivas. En este modo, se mide los cambios en la frecuencia de oscilación del cantiléver, Δf , inducidos por la interacción punta-muestra que se requieren para mantener la amplitud de oscilación constante en todo momento. El valor de Δf , se utiliza como señal de realimentación para la formación de imágenes topográficas.

El desarrollo para combinar la técnica de AFM y STM se ha logrado por medio de un diapasón piezoeléctrico (en inglés tuning-fork) (H. Al-Falih, 2011). La configuración del diapasón para medir consiste en que uno de sus brazos está fijo a un soporte mientras que el otro brazo tiene en el extremo una punta conductora. Luego, el movimiento oscilatorio del brazo libre es posible a través de una excitación mecánica externa de la base donde está sujeto el brazo fijo. Si se hace un contacto eléctrico entre la punta y el electrodo del brazo libre del diapasón, este sensor permitirá medir simultáneamente las fuerzas de interacción y la corriente túnel entre la punta y la superficie (conductora o semiconductora) con pequeñas amplitudes de oscilación. Se trata en sí de un nuevo microscopio combinado que proporciona informaciones sobre la estructura superficial y sus propiedades electrónicas de manera simultánea.

El más reciente, es una sonda basada en un resonador de extensión de longitud de cuarzo (LER) llamado Kolibrisensor (Fig. 2.10a) y es el utilizado en nuestro sistema el cual hablaremos a continuación.

2.4.1.2 KolibriSensor (KS)

El KS consiste en una pequeña varilla de cuarzo de forma rectangular con electrodos de oro recubriendo sus paredes laterales. Está soportado en su centro de masa por dos brazos, asegurando una alta geometría simétrica en la barra de oscilación que favorece un alto factor de calidad (Q), incluso a temperatura ambiente. La oscilación de la varilla de cuarzo se excita aplicando un voltaje sinusoidal a uno de los electrodos de la parte lateral. El campo eléctrico a través de la barra causa una extensión o contracción del cuarzo a través de su anchura debido al efecto piezoeléctrico. Las cargas superficiales inducidas por el efecto piezoeléctrico se leen como la corriente I_{osc} en el electrodo de la pared lateral opuesta (Fig. 2.10b). Debido a la

extensión y contracción de la barra de cuarzo, su longitud también cambia resultando una oscilación de longitud sinusoidal.

El sistema eléctrico del sensor asegura una excitación de solo la resonancia deseada de un modo perpendicular a la superficie. Esta frecuencia de resonancia permite rápidamente adquirir datos y escanear a velocidades más altas en los experimentos de NC-AFM. Por lo tanto cualquier unión de masa a un extremo de la varilla de cuarzo perturba la simetría del LER resultando en un decrecimiento del factor Q y en la frecuencia de resonancia. En este sensor comercial, una pequeña punta es colocada al final de la varilla de unos 400 μm de longitud y unos 30 μm de anchura, separados por una fibra conductora que permite la lectura de salida independiente de la corriente túnel I_T y de la corriente de oscilación I_{osc} .

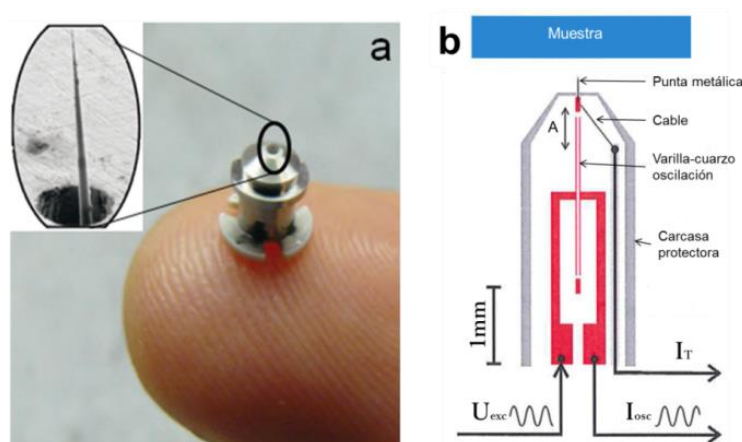


Figura 2.10: a) Imagen del KolibriSensor, el cual es construido con sofisticados procesos de micro fabricación. Podemos apreciar en la imagen de zoom la punta metálica que sobresale de la carcasa con una longitud de 200 μm . b) Esquema de la parte interna de la carcasa con sus diferentes componentes¹.

Todos los sensores están encapsulados en una caja metálica, el cual solo sobresale la punta con una longitud de aproximadamente 200 μm a través de un hueco de 100 μm en la cara superior de la caja metálica (Fig. 2.10a). A demás de ser un escudo protector del ruido electromagnético, es también usado para proteger físicamente el sensor de cuarzo, permitiendo también realizarle a la punta una limpieza (sputtering) in-situ sin dañar el sensor.

¹ http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/SPECS_Prospekte/1404_SPECS-Brochure_red-KolibriSensor_RZ_Web.pdf

Bibliografía

- C. BAI, . (2000). *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*. Springer, Second Edition.
- F.Giessibl. (1995). Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy. *Science* 267,, 68.
- G. Binning, C. Q. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* 56, 930.
- G. Binning, D. S. (1986). Single- tube three- dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. *Review Science Instrument* 57, 1688.
- J. CHEN. (1993). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford: Oxford university press.
- J. Curie, P. C. (1880). Déformations électriques du quartz. *Comptes Rendus* 91, 383.
- M. Osvaldo. (2007). *Procesamiento digital de señales en amplificadores lock-in*.
- T. Albrecht, P. G.-6. (1991). Frequency modulation detection using high-q cantilever for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics* 69 , 668.

Capítulo 3

3- Sistema experimental

En este capítulo se describe el sistema a Ultra Alto Vacío (Ultra High Vacuum, UHV) del Microscopio de efecto túnel a baja temperatura LT-STM utilizado para la adquisición de datos experimentales descritos en esta tesis. Parte de mi trabajo de tesis fue la instalación, puesta en marcha y test de este equipo.

3.1 Sistema de UHV

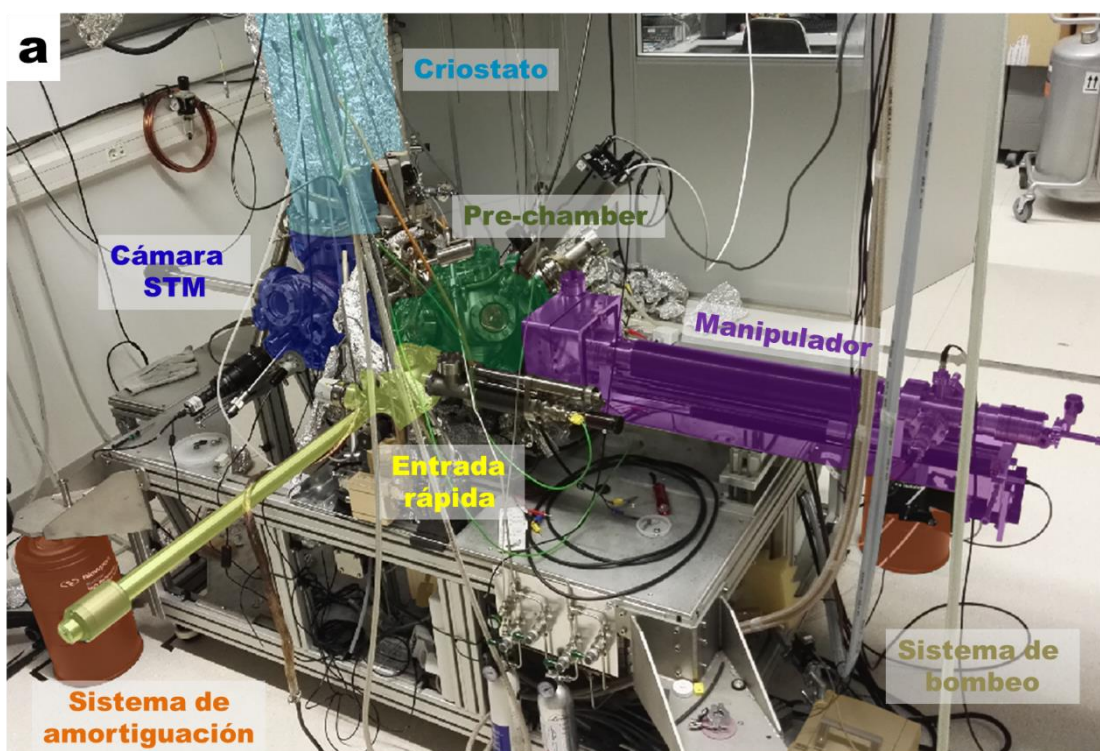


Figura 3.1: Sistema general de UHV del LT-STM. Se puede observar las parte generales que integran todo el sistema por medio de los diferentes colores.

El sistema de medida utilizado durante esta tesis consta de un microscopio de efecto túnel que nominalmente trabaja hasta la temperatura de 1K en UHV. El vacío es un parámetro extremadamente importante para el estudio de las estructuras a nanoescala ya que asegura un entorno limpio, sin contaminación. Éste se logra dentro de cámaras de vacío que son típicamente cilíndricas en acero y que presentan varias bridas para conectar los dispositivos.

Las cámaras están constantemente bombeadas por varias bombas para eliminar los contaminantes hasta alcanzar la presión de ultra alto vacío es decir de 10^{-10} a 10^{-11} mbar. Las tres bombas más importantes para alcanzar estas presiones son: las bombas primarias (rotatorias o de membrana), turbo moleculares y las iónicas donde cada una cumple su función en el sistema como se explicara más adelante. A lo largo de esta tesis el sistema LT-STM se ha mantenido constantemente en condiciones de UHV.

Para entender el sistema de vacío que tenemos en la figura 3.1 se puede observar el esquema de la figura 3.2

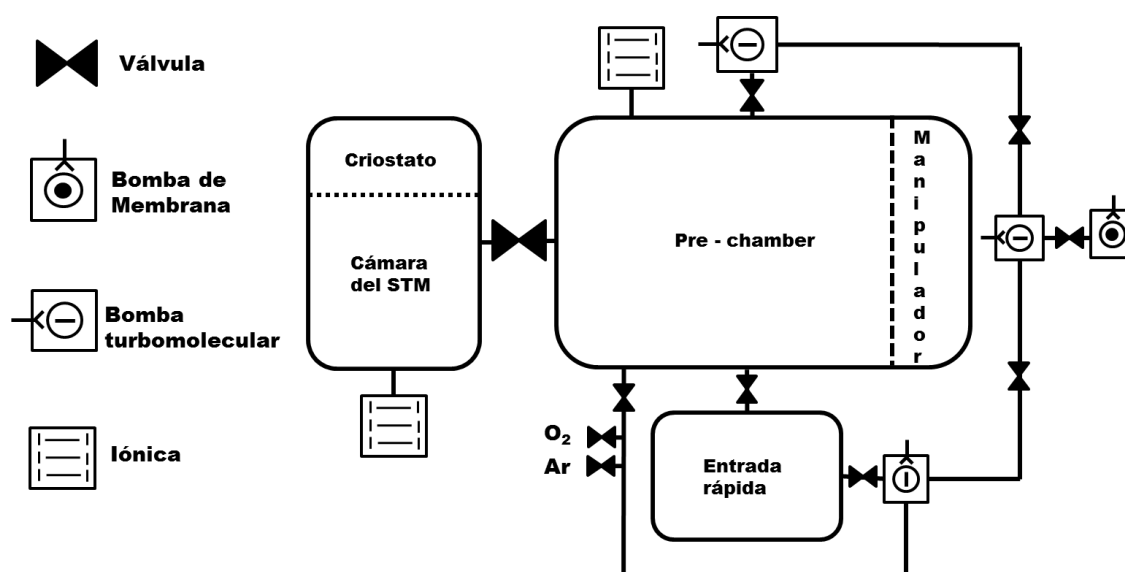


Figura 3.2: Esquema de nuestro sistema de UHV

El sistema de UHV (Fig. 3.2) consta de tres cámaras independientes e interconectadas por medio de válvulas. Estas son la de entrada rápida (de color amarillo en la fig. 3.1). La campana de preparación (de color verde en la fig. 3.1), que denominaremos pre-chamber, y la de STM, que es una cámara donde se alberga el microscopio de efecto túnel (SPECS) de baja temperatura en un criostato (color azul oscuro y claro en la fig. 3.1, respectivamente). Cada cámara puede ser bombeada por separado.

3.2 Cámara de entrada rápida

Como se puede observar en la figura 3.1 (parte de color amarillo), la entrada rápida es una pequeña cámara con una barra de transferencia donde se insertan las muestras o puntas, que pueden ser desplazadas hacia la pre-chamber para ser insertada en el manipulador (color violeta de la figura 3.1). Esta cámara ha sido diseñada para facilitar la inserción de muestras y puntas, ya que el volumen de la campana a bombear es pequeño y el vacío se puede romper más fácilmente. Es por ello que está separada por una válvula de guillotina de la pre-chamber.

Además, presenta un sistema de bombeo independiente formado por una bomba turbo molecular que tiene conectada por detrás una bomba primaria (Fig. 3.2). De esta forma se logra obtener vacío de manera rápida después de un bake-out en esta parte del sistema.

3.3 Campana de preparación

La campana de preparación, o pre-chamber, ha sido diseñada para albergar diferentes instrumentos para la preparación de la muestra antes de ser introducida en el STM. En sí, es una esfera de acero inoxidable de 15 cm de radio con varias bridas diseñadas para que apunten hacia el centro. El sistema de bombeo directo de la pre-chamber consta de una bomba turbo molecular grande a suspensión magnética para reducir las vibraciones mecánicas y de una bomba iónica. Una válvula neumática separa la pre-chamber de la turbo y se cierra automáticamente en caso de corte de luz o manualmente en caso de que sea necesario apagar la turbo.

La pre-chamber está separada de la cámara del STM y de la entrada rápida por medio de válvulas de guillotina que permite el paso del manipulador y de la barra de transferencia, respectivamente. Estas válvulas permiten la preparación de las muestras en la cámara de preparación sin contaminar las demás cámaras, en especial la del STM. De este modo se puede limpiar la muestra a presiones de 10^{-7} mbar sin que los gases utilizados para este fin se condensen en las paredes frías del criostato. La presión es medida por medio de un sensor tipo Bayard-Alpert, que permite medir un rango que va desde 1×10^{-3} mbar hasta 3×10^{-11} mbar. La función principal de esta campana es la de albergar diferentes instrumentos que son necesarios para la preparación de la muestra, como son:

3.3.1 Manipulador

El manipulador permite la colocación de las muestras y las puntas en la correcta posición para su preparación. Tiene cuatro grados de libertad de movimiento: un desplazamiento de translación en el eje Z de 60cm, de 2 cm en el eje X e Y, y una rotación de la muestra de 180° . El manipulador, se utiliza para desplazar muestras y puntas dentro del sistema hacia el microscopio o hacia la preparación. Su cabeza está diseñada para introducir el porta-muestras en una muesca que se sujeta por medio de dos muelles en sus extremos. Un filamento plano en forma circular hecho de tungsteno está situado debajo del porta muestra a una distancia aproximada de 3 mm, nos permite calentar la muestra (o el porta-punta).

A través del transcurso de este trabajo el filamento se ha cambiado por rotura o por corto circuito. Con el objetivo de conocer la temperatura exacta de la muestra se realizó la calibración de la temperatura, que es una de las variables más importantes para la limpieza y preparación de la muestra. El termopar que se encuentra soldado en el manipulador a un

extremo del muelle cerca de la muestra, que ha sido calibrado contra un termopar colocado temporalmente en una muestra y a un pasa muro. La calibración se hizo cada 100°C hasta los 500°C, rango útil para los experimentos investigados y descritos en esta tesis. Para mantener la temperatura estable de la calibración y reproducible en el tiempo, las muestras son calentadas a una temperatura determinada a través de un sistema automático (Eurotherm) que controla el ratio de variación de la temperatura. Con este sistema se logró identificar que, para las temperaturas de 200°C, 300°C y 400°C la velocidad de calentamiento debería ser de 15°C/min. Por un lado, no es un tiempo largo de espera para calentar la muestra y el delta de temperatura entre los dos puntos no es tan grande. Para los 100°C y para los 500°C el ratio es de 10°C/min y 40°C/min, respectivamente (Fig.3.3).

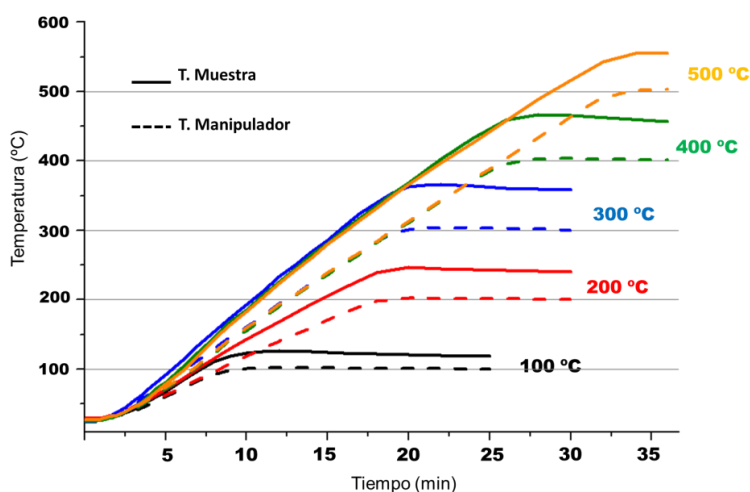


Figura 3.3: Calibración de temperatura de la muestra.

Además, dos pequeños criostatos permiten el enfriamiento de la muestra a temperatura de nitrógeno y helio líquido. Esto permite la preparación de la muestra con materiales volátiles que necesiten baja temperatura para su absorción. Además, la muestra puede ser conectada con cuatro contactos eléctricos para medidas de transporte electrónico.

3.3.2 Cañón de iones, cuadrupolo de masas y evaporadores

Para la limpieza de muestras y puntas se cuenta con un cañón de iones con una energía máxima de 5keV y con la entrada de gases conectada directamente a la cámara de ionización (Fig. 3.4a). Este cañón permite el bombardeo de las muestras con átomos de un gas inerte, en nuestro caso, con iones de Ar^+ . A presiones relativamente bajas, gracias a un sistema de bombardeo diferencial que elimina átomos de Ar no ionizado antes de que entren en la campana, se facilita la posterior recuperación del UHV. Los átomos de Ar^+ chocan contra la superficie a preparar y remueven los átomos de las primeras capas de la muestra, limpiando así su superficie. Este procedimiento se realiza a presiones de 5×10^{-7} mbar con la iónica

previamente apagada. Tras estos choques es necesario reordenar la superficie mediante el calentamiento de la muestra. La temperatura elimina el argón ocluido y reordena los átomos de la superficie de la muestra.

La posición correcta de la muestra para su limpieza ha sido identificada optimizando el punto de luz emitida por el cañón de iones sobre la muestra. Su colocación incorrecta, causa una limpieza poco eficiente y la necesidad de muchos ciclos de bombardeo y de calentamiento.

Para un análisis de vacío residual dentro de la campana de vacío se tiene incorporado un espectrómetro de cuadrupolo de masas (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) que identifica los gases residuales y puede determinar las concentraciones o presiones parciales absolutas de los componentes de una mezcla de gas. Por medio de este, se identificaron unos cuantos puntos de fuga de vacío debido a una brida mal apretada o peor a una soldadura mal hecha en el criostato.

La cámara también tiene varios evaporadores que apuntan hacia el centro, dos de los cuales han sido utilizados en este proyecto. Uno es para la evaporación de metales que en nuestro caso contiene el Gadolinio y que nos garantiza un flujo controlado a través de su electrónica, y por consiguiente una capa controlada sobre la muestra. El segundo evaporador ha sido construido en el laboratorio para la evaporación de moléculas (ftalocianina) (Fig. 3.4b).

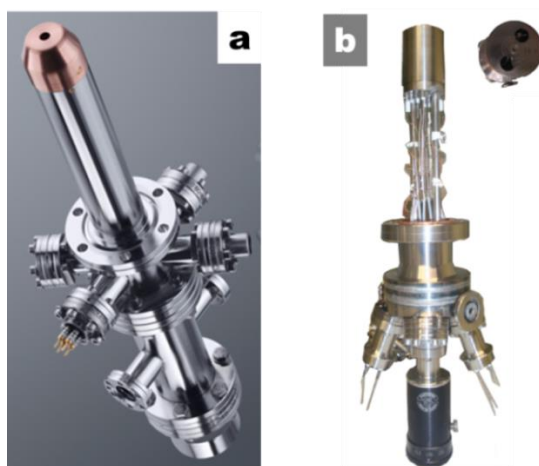


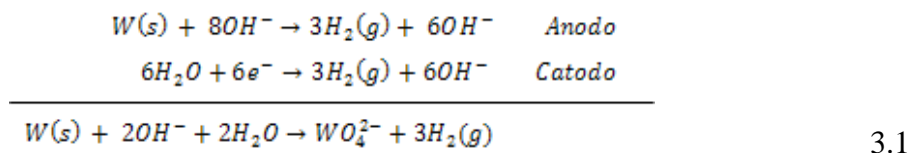
Figura 3.4: a) Cañón comercial de iones (SPEC). b) Evaporador de moléculas diseñado en el laboratorio con dos compartimientos como se puede observar en la vista superior.

3.3.2.1 Preparación de la puntas

El tamaño, forma y limpieza de la punta son los requisitos más importantes para obtener imágenes de alta resolución en el STM y unos buenos datos de STS. Durante los experimentos realizados en esta tesis, se usaron puntas de W las cuales fueron preparadas electroquímicamente.

El método general para hacer puntas de W, es el ataque electroquímico (C. Bai, 2000) (R. Zhang, 1990). Para ello, un alambre de W (0.25mm de diámetro), es sumergido en una solución de soda caustica (NaOH), con una concentración de 2 Molar. El alambre de W que actúa como ánodo,

se sitúa en el centro de un anillo hecho de un alambre de acero inoxidable que actúa como electrodo (Figura 3.5a). Si se aplica un voltaje entre los dos electrodos, aparece la siguiente reacción química:



Entre la interface del electrolito y el aire, el alambre de tungsteno es oxidado a aniones de tungsteno (WO_4^{2-}) el cual es soluble en agua. En el caso de cátodo, las moléculas de agua se reducen a iones de hidróxido (OH^-) e hidrogeno gas, por lo cual es posible ver burbujas en el ataque químico. La electrónica consiste en una fuente de alimentación a voltaje constante con un control de apagado automático. Durante el ataque, la corriente pasa de electrodo a electrodo a través de la solución el cual va decreciendo linealmente con el tiempo porque la resistencia del circuito incrementa a medida que el área del alambre de W disminuye (I. Ekvall, 1999). Después de una espera de aproximadamente 10 minutos, el alambre se rompe y se abre el circuito. El resultado es una punta que tiene un radio de curvatura del orden de 20 a 50nm (Fig. 3.5b). Para obtener unas buenas puntas se debe introducir de forma muy recta el alambre de W, para que el ataque químico sea parejo en toda la superficie. Además si se sumerge demasiado profundo en la solución, el cuello se romperá demasiado pronto debido a la mayor masa por debajo del cuello y resultan puntas menos afiladas. Al obtener la punta se debe retirar de la solución y enjuagar cuidadosamente con agua des ionizada, con el fin de eliminar restos de la reacción química. Las puntas se observan en un microscopio óptico, para determinar si su forma es la adecuada para obtener una buena resolución y ser introducida en el sistema de UHV.

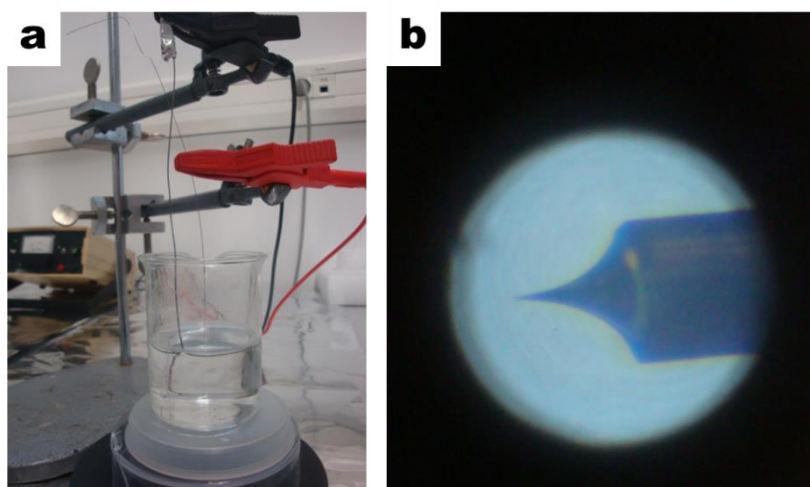


Figura 3.5: a) Punta de tungsteno atacada químicamente. b) Forma ideal para obtener imágenes de STM.

Posteriormente, si no se tenía una muy buena resolución de STM, se le realiza una emisión de campo eléctrico (no utilizable para el sistema KolibriSensor) o se bombardea con iones de Ar^+ , en condiciones de UHV.

Bombardeo de la punta

Un bombardeo de la punta remueve la contaminación, capa de óxido y parte del material de la punta (W). Por lo tanto, si el sputtering se prolonga por un largo periodo tiempo la forma de la punta podría cambiar. El manipulador nos proporciona libertad de movimiento para ubicar la punta perpendicularmente al cañón, garantizándonos una punta afilada libre de óxido.

La limpieza de la punta se realiza a 30 minutos con un voltaje de 3KeV y a una presión de Ar^+ de 10^{-7} mbar. Una desventaja que presenta esta forma de limpieza, es el tiempo; se tarda en pasar la punta del STM a la cámara de preparación y viceversa. Una manera más rápida de realizar esta limpieza es con el campo de emisión eléctrico.

Campo de emisión eléctrico

Si estamos obteniendo imágenes de baja calidad, espectros de STS con mucho ruido o que sobre materiales conocidos (por ejemplo Ag(111) o Au(111)) no son acordes a la literatura, podemos tener un problema de punta y se puede proceder a efectuar el campo de emisión. Con la punta ligeramente retraída, nos permite desconectar los cables de voltaje y corriente que van hacia la punta. Teniendo una fuente de alimentación donde podamos controlar gradualmente el voltaje, conectamos la parte negativa de nuestra fuente a la punta y la parte positiva al multímetro que me mide la cantidad de corriente. Lentamente se aplica un voltaje entre la punta y la muestra la cual detectara una corriente de emisión. Las caídas de corrientes pueden ser detectadas indicándonos que estamos quitando material de la punta y se está reestructurando.

3.4 Cámara del STM

El microscopio de efecto túnel se encuentra alojado en una cámara independiente (color azul oscuro de la figura 3.1), conectada con la pre-chamber mediante una válvula de guillotina. Esta cámara comercial dispone de un criostato (del cual se hablara más adelante). El sistema de bombeo de la campana del STM consta de una bomba iónica Gamma Vacuum que permite obtener presión bases de 1×10^{-11} mbar.

El STM está situado bajo el criostato y rodeado por 3 escudos térmicos de cobre con baño de oro. El más interno de estos escudos está unido al criostato de LHe y, por tanto, termalizado a 4.5 K. El escudo exterior, en contacto con el criostato de (LN) a una temperatura de 77 K.

De este modo, al estar el STM rodeado por paredes frías, se encuentra aislado térmicamente, consiguiendo que tanto la punta como la muestra estén en equilibrio térmico. Cada escudo tiene aberturas con puertas móviles que permiten el acceso al interior del STM para la transferencia de las muestras e intercambio de las puntas. Este proceso se realiza gracias a una pinza (wobblestick) desde el exterior posicionado enfrente del sistema del microscopio. El contacto térmico (y eléctrico) de la muestra con el microscopio se consigue deslizando el porta-muestras (con su respectiva muestra) en el interior de dos ranuras con ejes flexibles para la recepción de las muestras. El enfriamiento de una muestra recién introducida desde temperatura ambiente hasta 4.5 K se alcanza en aproximadamente en una hora. La temperatura en el sistema es medida en la base del bloque receptor de la muestra mediante un diodo de Si y monitorizada a través del controlador de temperatura LakeShore.

El STM se puede poner en dos posiciones diferentes mediante un sencillo movimiento de una la palanca situada en la parte inferior del criostato, para la termalización del microscopio cuando se está enfriando o calentando. La cabeza del microscopio se coloca en contacto con la base del criostato interior permitiendo la termalización. A demás en esta posición queda sujeta el cual permite la transferencia de puntas y muestras. Para la adquisición de datos con STM es necesario un aislamiento del ruido mecánico exterior y, con este fin, se requiere una posición en la cual el conjunto punta-muestra quede completamente desacoplado del criostato colgando de resortes que actúan como un sistema de amortiguación. Con la mejora del sistema de amortiguación la suspensión de los resortes se realiza por amortiguación con corriente de Foucault (corriente parásita también conocida como "corrientes torbellino", o eddy current en inglés). Esto sucede cuando conductor (usualmente cobre) se mueve en un campo magnético cuando las fuerzas de amortiguación son generadas por corrientes parásitas dentro del conductor (B. Voigtländer, 2015) .



Figura 3.6: Apantallamiento exterior del STM con 3 compartimientos en vertical y dos en horizontal (color verde y azul).

La cámara de UHV que aloja el criostato con el STM está equipada con un dispositivo que permite albergar muestras o puntas, el cual se desliza por medio de una pequeña barra de

transferencia magnética de forma perpendicular al wobblestick para poder meter y sacar muestra de forma que sea posible intercambiarlas sin necesidad de romper el vacío en esta cámara, adicionalmente se tienen 5 compartimientos en la parte exterior del apantallamiento como se puede observar en la figura 3.6 que son color verde y azul.

3.5 Fuga

Una fuga es un pequeño agujero o zona mal cerrada por donde entra aire, evitando conseguir buenas presiones de vacío, uno de los mayores problemas del UHV. En nuestro caso, con el sistema a temperatura ambiente la presión de la cámara del STM junto con el criostato llegaba a valores de 5×10^{-9} mbar de presión.

En una de las tantas modificaciones del sistema de STM, se logró identificar una fuga muy pequeña en la soldadura de la parte superior del criostato. Para solucionar provisionalmente este problema sin romper el plan de trabajo que tenían estipulado, optaron momentáneamente el poner un polímero elastómero en la fuga. Al terminar el plan de trabajo, la solución de esta desafortunada cuestión fue el hacer el cambio con otro criostato o bien enviarlo a Berlín a soldarlo nuevamente.

3.6 Sistemas de baja temperatura

Una ventaja de realizar los experimentos a baja temperatura es que se pueden hacer medidas posicionando la punta en un solo átomo o molécula durante horas debido a la reducción de la movilidad de los átomos y moléculas depositados en la superficie.

Otra ventaja es la resolución de energía que se obtiene la cual está dada por $4K_B T$. Donde K_B , es la constante de Boltzmann ($\approx 8.61733 \times 10^{-5}$ eV/K) y T la temperatura promedio de la punta y muestra. Es decir al trabajar a temperatura de 300K, 77K y 4K tenemos una resolución en la energía de 103meV, 26meV y 1.3meV, respectivamente.

Para lograr este objetivo el diseño cuenta con un criostato usado para enfriar todo el sistema donde tanto la punta como la muestra se encontrarán termalizadas a la temperatura de licuefacción del líquido criogénico. Mediante el contacto térmico con el LN_2 o con el L^4He es posible enfriar a 77.5 K o 4.2K, respectivamente. Si se desea bajar más la temperatura el método más directo es mediante bombeo de presión de vapor que en nuestro caso será el isótopo ^4He , como se explicara más adelante.

3.6.1 Criostato

Los componentes del sistema de baja temperatura se encuentran especificados en la figura 3.7. El STM se enfría aproximadamente a 1.0K, por medio de un criostato que se basa en el efecto Joule-Thomson y construido por CRYOVAC. Está compuesto por dos tanques, uno

interior con un volumen de 9.5 L y el exterior de 21 L, los cuales se rellenan con líquido criogénico de helio y nitrógeno, respectivamente. El tanque de LN₂ también sirve con un escudo contra la radiación disminuyendo el consumo de He, con un tiempo de retención de \approx 4 días en función del número de experimentos a medir. Por otra parte, la salida de gases de los tanques están acopladas por medio de intercambiadores de calor que se utilizan para enfriar aún más los escudos contra la radiación del calor.

La última etapa de enfriamiento (\approx 1.2K) consiste en un enfriamiento Joule-Thomson por medio del gas ⁴He el cual se inyecta dentro del criostato por medio de un capilar a temperatura ambiente y a una presión de 1.5bar y subsecuentemente pre-enfriado dentro de la línea de bombeo del ⁴He. En el siguiente paso, el ⁴He se va enfriando por debajo de los 4.2K siguiendo el recorrido de un tubo largo el cual esta térmicamente anclado en la parte inferior del tanque de LHe, seguido de un espiral que va alrededor del STM que quita el calor y enfría a los 4.2K. Finalmente, el gas puede expandirse libremente dentro del capilar, alcanzando así temperaturas de 1.0 K debido al efecto JT. Al final del capilar hay un pequeño depósito el cual es bombeado por una bomba externa rotatoria a una presión de \approx 0.1mbar.

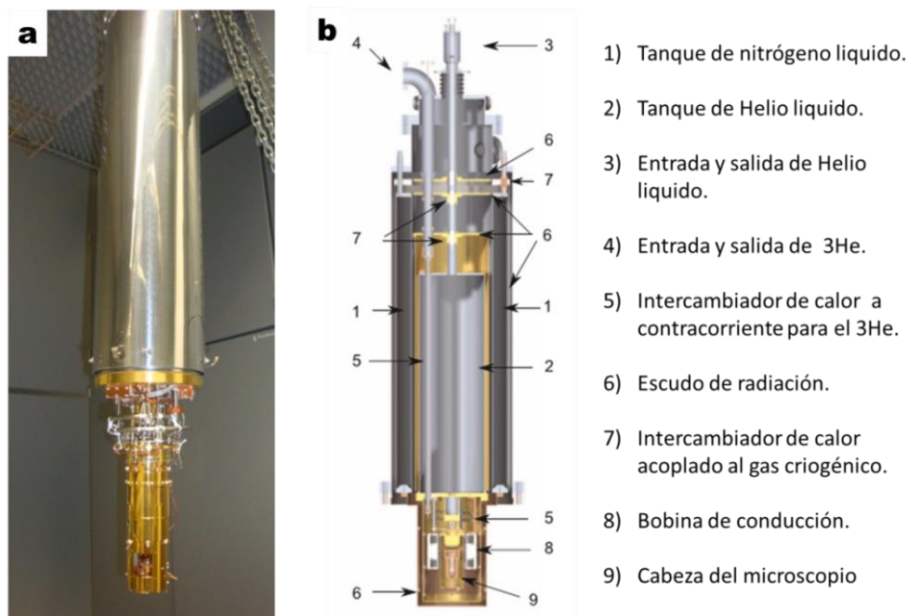


Figura 3.7: a) Criostato de nuestro sistema. b) Partes que componen el criostato.

3.7 Aislamiento de vibraciones del sistema

La estabilidad mecánica y el aislamiento de las vibraciones son esenciales para realizar medidas en el STM. Nuestro sistema tiene varias disposiciones para tratar de reducir al máximo todo tipo de vibraciones externas debido a su alta sensibilidad. El instrumento se encuentra en la planta baja del Centro de Física de Materiales. Las pesadas cámaras del sistema se encuentran sobre una pequeña estructura con cuatro patas neumáticas fijadas en las esquinas presurizadas con aire comprimido elevando sus bastidores y haciendo que todo el sistema flote. Esto reduce vibraciones transmitidas por el suelo. Además, la cabeza del STM

está sujeta por cuatro muelles que cuelgan de la parte inferior del criostato y que sirve principalmente para evitar frecuencias de resonancia mecánica y las vibraciones producidas por el burbujeo de la evaporación del LN₂.

Para reducir el ruido ambiental producido por la bomba del circuito del JT, se ha construido una caja de apantallamiento. También el techo del laboratorio ha sido cubierto de un elastómero para reducir efectos de ruido que rebotan a las paredes del hormigón del laboratorio. Este último aislante (espuma) también fue utilizado para cubrir el techo del laboratorio.

3.8 Automatización del sistema

La operatividad del STM está dada por una electrónica de control, basado en un controlador de sonda local SPEC-Nanonis (Nanonis, 2013). Su software de programación está diseñado con Labview, el cual lo hace fácil de manejar a pesar de las múltiples funciones y variables para la toma de datos.

Una de las grandes ventajas de trabajar a bajas temperaturas (1.2 kelvin) es la casi nula movilidad de los átomos en la superficie. Esta estabilidad nos permite la toma de imágenes y medidas de STS de forma precisa a través de tiempo.

Con la necesidad de tomar datos para aprovechar hasta la última gota de LHe, se logró implantar una operatividad a control remoto desde cualquier ordenador fuera del laboratorio.

La desventaja de esta conexión es que estábamos expuestos a cualquier inconveniente como por ejemplo, los frecuentes cortes de luz.

Para lograr medidas de STS con el lock-in externo (sección 2.3.2) fue necesario diseñar e instalar en el software de nanonis un programa que permitiera manipular el lock-in con escritorio remoto. Para esto, fue necesaria la adquisición de un convertidor de interface que proporciona una conexión directa del ordenador por medio de un puerto de USB al puerto GPIB del lock-in. Este convertidor gobierna el flujo de información en el bus² logrando controlar el lock-in externo y bloqueándolo de manera manual. Compatible con USB 2.0 y con una velocidad máxima de transferencia de GPIB de más de 1.2 MB/s, es suficiente para la toma de datos de STS.

Se logró programar de manera automática diferentes medidas de STS logrando controlar todos los parámetros (frecuencia, modulación, sensibilidad...) del lock-in externo, obteniendo una gran estadística en los datos obtenidos.

² Sistema digital que transfiere datos entre los componentes de un ordenador, varios ordenadores o instrumento electrónicos periféricos.

Bibliografía

- B. Voigtländer. (2015). *Scanning Probe Microscopy*. Germany, : Springer.
- C. Bai. (2000). *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*. London: Springer.
- I. Ekvall, E. W. (1999). Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM. *Measurement Science and Technology* 10, 11.
- Nanonis. (2013). <http://www.specs-zurich.com/en/SPM-Control-System.html>. *Specs Zurich GmbH*.
- R. Zhang, D. I. (1990). Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8(4), 3570.

Capítulo 4

4- Estado del arte

El objetivo de este capítulo es integrar los resultados obtenidos en investigaciones anteriores a este trabajo, ya que constituyen el punto de partida. Por otra parte, se introducen algunos de los conceptos de la ciencia de superficies que son relevantes para entender los resultados obtenidos.

4.1 Introducción

Debido a la estructura electrónica de los lantánidos también conocidos como los metales de las tierras raras (Rare Earth, REs), emergen para una variedad de campos de aplicación. Como por ejemplo, dispositivos electrónicos para las energías limpias (P. Wang, 2013), la medicina (Z. Gou, 1999), la optoelectrónica (L. Pan, 2013) y el almacenamiento de datos (V. Eliseeve, 2011). Una de las REs más investigadas es el Gadolinio (Gd) con una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ (Fig. 4.1b). En el estudio de su superficie se exhibe como un prototipo de un metal ferromagnético con el máximo momento magnético debido a que tiene 7 electrones no emparejados en el subnivel medio lleno 4f. (R. Wu C. L., 1991). Himpsel y Reihl (F. Himpsel, 1983) determinaron las propiedades estructurales y electrónicas midiendo las bandas 6s, 5d y la función de trabajo (3.3 eV) para el Gd(0001).

Además, se demostró que es posible manipular la estructura electrónica por medio de su estructura geométrica variando el espesor del Gd sobre diferentes sustratos o en diferente composición estequiométrica. El cambio en la estructura electrónica se observó en películas delgadas de menos de 6ML sobre el Cu(100) (D. LaGraffe, 1989) o menos de 10ML sobre el Mo(112) (C. Waldfried, 1997). En este último artículo concluyeron que en las capas de Gd de espesor variable e inferior a 10ML, hay un cambio de la estructura electrónica de las bandas 5d y 6s del Gd con respecto al Gd relajado (capas > 10ML) que fue asignado como un estrés superficial. Asimismo Vescovo et al, también estudiaron los cambios en la energía de los estados de superficie de películas delgadas estresadas del Gd (0001). Sus propiedades electrónica fueron determinadas por medio de la fotoemisión, comparando la densidad de estado medida en una película delgada de Gd (10 – 40ML) sobre un sustrato de Mo(112) y otro de W(110), para obtener una estructura estresada y relajada, respectivamente. Concluyeron que el cambio en la constante de red en el plano ($\approx 4\%$) provoca un cambio de energía en la densidad de estados como por ejemplo el 6s que cambia de 0.2eV a 0.7eV o la función de trabajo de 3.3eV a 2.2eV para la estructura relajada y estresada, respectivamente.

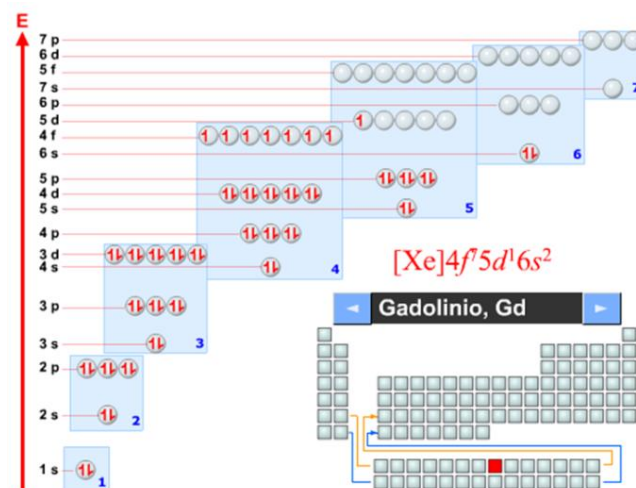


Figura 4.1: Estructura electrónica del Gd.

Este cambio en la estructura electrónica debido al estrés también fue demostrado en diferentes sistemas como la Ag(111) con un espesor de 50 Å sobre diferentes sustratos (G. Neuhold, 1997). Así mismo, la deposición de materiales en capas bi-dimensionales mecánicamente estirables como el MoS₂ que puede producir estructuras estresadas unidimensionales con cambios en las propiedades electrónicas (H. Conley, 2013) (A. Castellanos, 2013).

En la actualidad, nuevas aplicaciones surgen con el manejo de pequeñas cantidades de gadolinio aleadas con metales no magnéticos y como interfaz con otros materiales. Es un efecto general de las REs que muestran un magnetismo variable, coordinación, estados de oxidación y enlace químico que condicionan los electrones de banda f. Szade y Neuman (J. Szade, 1999), investigaron los compuestos inter-metálicos del Gd con algunos materiales de transición, estudiando su estequiometría y la influencia de la aleación sobre su estructura electrónica. Concluyeron que los compuestos muestran una interacción química que conduce a una variación de los niveles de energía con respecto al Gd puro donde la carga de transferencia implica principalmente los electrones s. Dentro del estudio de estos compuestos se encuentran la aleación Gd-Ag y Gd-Au con una relación de estequiometría GdAg₂ y GdAu₂ que son los compuestos bi-dimensionales estudiados en esta tesis.

La aleación bi-dimensional del Gd sobre la superficie del Au(111) fue estudiada hasta un rango de cobertura inferior a 2 ML (M. Corso L. F., 2010). Para bajas cantidades de Gd, la herringbone del Au(111) se modifica e induce la formación de una red ordenada, llamadas trigones. Un incremento de la exposición del Gd a las mismas condiciones de preparación conduce a la creación de un compuesto estable en la superficie con una estequiometría de GdAu₂, creando un patrón de la Moiré. Continuando con la investigación de su estructura electrónica usaron la espectroscopia de foto-electrones de rayos X (X-Ray Photoemission Spectroscopy, XPS) para los niveles cercanos al núcleo (core level) y la espectroscopia de fotoemisión resuelta en ángulo (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) para

las bandas electrónicas de los estados ocupados como se observa en la figura 4.2 (M. Corso M. V., 2010). Observaron cuatro bandas, considerando que la banda A son estado de hibridación del Au y el Gd. La banda A la localizan al borde de la estructura de bandas del volumen del Au (zona de color amarillo) y la banda D cerca al nivel de Fermi, la cual la consideran relevante para explicar el magnetismo de la aleación. Al tener 2ML del GdAu_2 se observaron más estructuras de bandas y cambio electrónico en las bandas C y D. Esta técnica no permite identificar efectos importantes a escala local como los observados en esta tesis con STS.

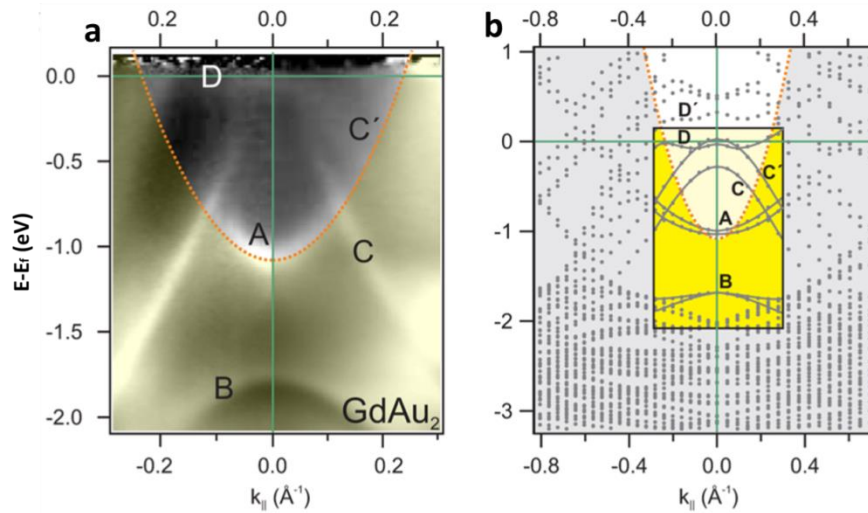


Figura 4.2: Estructura de bandas del GdAu_2 : a) Fotoemisión resuelta en ángulo a lo largo de las direcciones de simetría $\overline{\Gamma K}$ y $\overline{\Gamma M}$ de 1ML de GdAu_2 . La zona amarilla representa la estructura de bandas del volumen del Au(111). b) Cálculos de a) de la estructura de bandas para 1ML del GdAu_2 y para 3 capas del sustrato.

Como se verá en el transcurso de esta tesis, estas aleaciones son des-conmensurada con la superficie de soporte que se encuentra por debajo creando una patrón de Moiré. Para definir y entender que es un patrón de Moiré, se puede encontrar una analogía con la óptica donde se obtiene tras la superposición de dos redes con diferente constante de red y/o con una rotación entre ellas. En la figura 4.3a) vemos un ejemplo bi-dimensional con una variación periódica de las distancias atómicas entre un sustrato (red amarilla (d1)) y 1ML de un adsorbato (red verde (d2)). Estas dos redes tienen un ángulo de rotación (θ) entre ellas que al superponerlas (Fig. 4.3b) se obtiene la forma de un patrón denominado Moiré. Esta nueva superestructura genera una nueva constante de red con una distancia periódica d , como se observa en la figura 4.3c. Una característica del patrón de Moiré, es que la distancia de la superestructura está determinada por la diferencia entre las constantes de red (sustrato y 1ML) como por la rotación de la 1ML. La interacción atómica en el plano de la Moiré es mucho más fuerte que la interacción del sustrato – Moiré (Fig. 4.3d). Así que, cada combinación de diferente constante de red y/o ángulo de rotación conducen a una superestructura de la Moiré con diferente periodicidad.

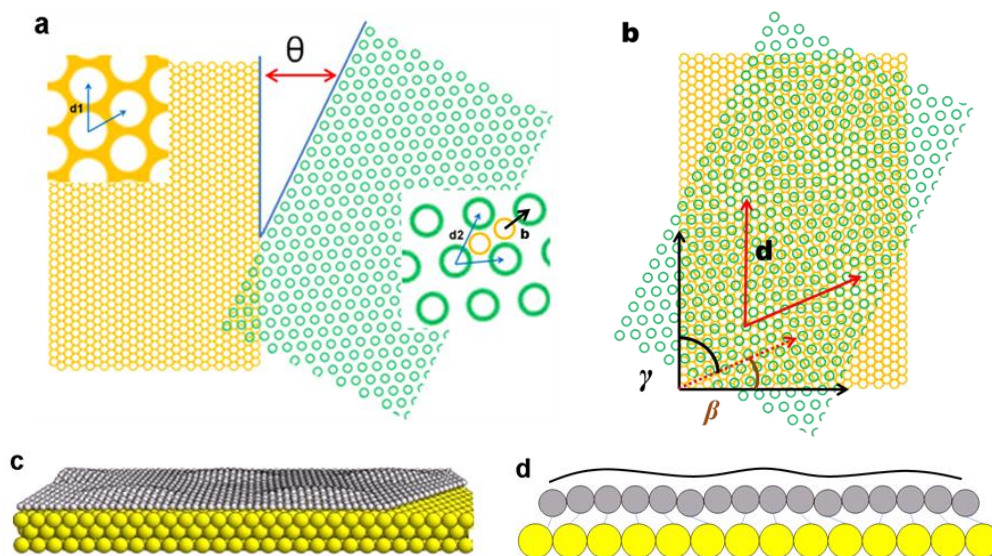


Figura 4.3: Definición gráfica de la Moiré. a.) Estructuras con diferente constante de red y con un ángulo de rotación entre ellas (θ), donde la red amarilla representa el sustrato y la red verde representa la sobre-capa. b) Al superponer las dos estructuras crea un patrón de Moiré con una constante de red diferente. Tomando como eje de referencia el sustrato la superestructura presenta un ángulo de rotación (β). c) Superestructura en tres dimensiones creando una modulación periódica el cual se puede asociar a una nano-plantilla. d) Vista transversal del patrón de Moiré con una modulación.

Un posible modelo de la estructura atómica de la aleación está representado en la figura 4.4a, según lo propuesto por Corso et al. La aleación forma una estructura hexagonal (líneas de color rojo) con átomos del sustrato en los vértices y un átomo del adsorbato Gd en el centro. La celda unidad está delimitada por el cuadro de color azul, que nos da la distancia entre los átomos de Gd. Para identificar la relación entre la estructura del GdAu_2 y la superficie del Au (111), utilizaron la difracción de electrones de baja energía (Low-energy electron diffraction, LEED) con una muestra parcialmente cubierta por la Moiré. Observaron que la superestructura tiene la misma orientación del sustrato del Au(111), mientras que la red atómica de la aleación está rotada 30° . Midieron una distancia de la superestructura de $38 \pm 2 \text{ \AA}$ con una distancia Gd-Gd de $5.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Estas distancias también fueron mediadas en un trabajo posterior, con unos valores diferentes de $36 \pm 2 \text{ \AA}$ y 5.2 \AA (Ormaza, 2013). Concluyendo que esta estructura podría ser utilizada como una nano-plantilla.

El patrón de la Moiré también ha sido reportado sobre materiales variados con diferentes periodicidades en función de los materiales (evaporación – sustrato). Superestructuras con redes periódicas y propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas diferentes, como por ejemplo en $\text{Ag/Ni}(111)$ (C. Chambona, 2008), $\text{Ti/Si}(111)$ (L. Vitali, 2000), $\text{Ag/Cu}(111)$ (A. Bendounam, 2003), $\text{FeO/Pt}(111)$ (E. Rienks, 2005) sobre el Ir, Cu, Ni y Pd con orientación (111). Pero solo en nano-estructuras no metálicas han sido reportadas cambios en la estructural electrónica debido al estrés (K. He, 2013) (H. Conley, 2013). En el caso del grafeno/ $\text{Pt}(111)$ se forman hetero-estructuras hasta un total de 22 diferentes patrones de Moiré. En una de estas estructuras concluyen que hay una modulación de la primera capa del sustrato, induciendo la formación de un “anti-Moiré” desplazando fuera del plano los átomos del Pt (J. Martinez, 2016). Otro material que

presenta un patrón sobre los metales de transición es el nitruro de boro hexagonal (hexagonal boron nitride, hBN) que conduce a la formación de una alta superestructura periódica (M. Corso W. A., 2004), y que ha sido estudiado en los últimos años (F. Mueller, 2010) (S. Joshi D. E., 2012) siendo una nano-estructura aislante y térmicamente muy estable que puede servir como una nano-plantilla.

Para estimar matemáticamente los ángulos y las constantes de las superestructuras de la Moiré se debe tener en cuenta que es la superposición de dos capas inconmensurables como por ejemplo una sobre capa con su sustrato de soporte y/o sus rotaciones relativas. La constante de red y la orientación relativa de la sobre capa, pueden ser calculadas usando el modelo de coincidencia descrito por K. Hermann (Hermann, 2012), con el parámetro del sustrato y/o las superestructura de la Moiré.

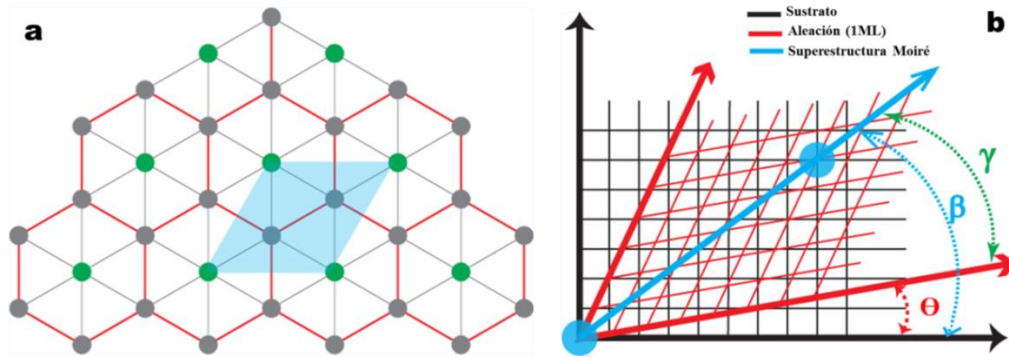


Figura 4.4: Esquema de la estructura y coincidencia de la constante de red de la Moiré: a) Los círculos de color verde y los de color gris, representan los átomos de Gd y los del sustrato, respectivamente. La celda unidad de la superestructura contiene un átomo de Gd y dos átomos del sustrato, y está representada en el recuadro de color azul. b) La red de la aleación (rejilla roja) se superpone sobre el sustrato (rejilla negra) y genera puntos de coincidencia (círculos azules) que forma el patrón de Moiré.

El modelo descrito por K. Hermann se puede visualizar gráficamente en la figura 4.4b, la red de la aleación (rejilla roja), crece sobre la superficie del sustrato (rejilla negra), formando un ángulo Θ con respecto a la simetría del sustrato. Esto conduce a una red de coincidencia (círculos azules) donde los átomos de la capa de la aleación se superponen a los átomos del sustrato. Esta coincidencia define la dirección de la Moiré (flecha azul), la cual está rotada de un ángulo β con respecto al sustrato y un ángulo γ con respecto a la capa de la aleación.

Las ecuaciones que describen este modelo está dada por:

- La periodicidad de la superestructura está dada por la siguiente relación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{b}\right)^2 - 2\left(\frac{d_1}{b}\right)\cos(\theta)}} \quad 4.1$$

donde d_1 es la constante de red del sustrato y b es la distancia entre los átomos (Gd – Ag) más cercanos de la aleación (Fig. 4.5a).

- El ángulo β que esta entre el patrón de Moiré y el sustrato puede ser estimado con la siguiente ecuación:

$$\beta = \arccos \left(\frac{\cos(\theta) - \left(\frac{d_1}{b}\right)}{\sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{b}\right)^2 - 2\left(\frac{d_1}{b}\right) \cos(\theta)}} \right) \quad 4.2$$

- Para γ , que es el ángulo entre la Moiré y la capa de la aleación, puede ser estimado con una simple ecuación:

$$\gamma = \beta - \theta \quad 4.3$$

Este modelo predice con éxito resultados experimentales de la periodicidad y los ángulo del patrón de la Moiré del grafeno sobre metales de transición (P. Merino, 2011) así como los obtenidos en esta tesis. Atómicamente hablando la superposición de dos redes de constantes diferentes presenta una variación periódica que está dada por la interacción de acoplamiento de la posición de sus átomos en ON-TOP, HCP y FCC con el sustrato de soporte. En las imágenes de STM estas posiciones se observan como zonas oscuras o brillantes debido a que se encuentran en configuraciones atómicas distintas. La modulación de la energía puede ser espacialmente variable por la hibridación del sustrato con los átomos de la Moiré, generando una frecuencia periódica de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi (J. Bork, 2009) y del potencial de la superficie (E. L. Rienks, 2005). Adicionalmente, se observaron que las propiedades electrónicas de la aleación tienen una relación lineal de la constante de red atómica debido al estrés que es controlado por medio de la temperatura. Hasta el momento, el cambio en las propiedades electrónicas por medio de cambios en la estructuras solo se había visto en semiconductores y en sustratos poliméricos pero no en metales (K. He, 2013) (H. Conley, 2013).

Así que, los cambios estructurales observados en esta tesis del tamaño de sub-angstrom son suficientes para modificar las propiedades físicas, químicas, magnéticas y electrónicas del patrón de la Moiré. También se demostrará que se modifican la dirección de los átomos del sustrato de soporte fuera del plano en la aleación del $GdAg_2/Ag(111)$. Estas aleaciones presentan una superficie estructurada con una modulación electrónica local de la densidad de estados que varía atómicamente a través de la superficie. A su vez induce una texturización de estados que va acompañada con un cambio periódico de la función de trabajo (Φ).

En el caso del grafeno/Pd(111) se pueden formar hasta seis diferentes orientaciones estables donde han observado que las funciones de trabajo de los diferentes dominios de rotación varían hasta de 0.15eV (Y. Murata E. S., 2010). Concluyendo que esta dependencia surge de las variaciones espaciales en la transferencia de carga de la interfaz grafeno/Pd(111). Por lo tanto, es necesario un preciso control en la orientación relativa para la posible fabricación de

dispositivos. Es un parámetro importante a considerar cuando hay una interacción de átomos o moléculas sobre un sustrato ya que los dispositivos no funcionan si la función de trabajo no es equivocada.

A demás, de estudiar los estados ocupados y desocupados en esta tesis, también observaremos el estado de potencial electrónico para cada estructura, así como, la posible energía de la función de trabajo medido por medio de las oscilaciones de Gundlach. Diferentes estudios han utilizado los estados de resonancia para encontrar la energía de la función de trabajo según la zona de interacción de acoplamiento atómica de la Moiré (D. Niesner, 2014) (M. Pivetta, 2005) para posibles sistemas de fabricación de semiconductores orgánicos (C. Dimitrakopoulos, 2002). Mientras que las películas metálicas sobre una superficie conducen a un cambio general de los estos electrónicos, el patrón de Moiré crea sitios en los que la reactividad puede mejorar localmente, como por ejemplo, moléculas que se absorben específicos como las observadas en el Nitruro de Boro/Rodio (h-BN/Rd(111)) (M. Lannuzzi, 2014). Por lo tanto es importante la compresión y el control del crecimiento de las películas moleculares en la superficie para mejorar el desempeño de posibles aplicaciones potenciales como dispositivos electrónicos (flexibles), de bajo costo y a gran escala (N. Koch, 2007) (L. Pingree, 2009).

En esta tesis hemos trabajado con la molécula de ftalocianina (Pc, Phthalocyanine), que es un compuesto macro-cíclico orgánico formado por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno (Fig. 4.5). En coberturas de sub-monocapas se observa una absorción periódica selectiva sobre el patrón de la Moiré influenciada posiblemente por la Φ . Esta interacción (molécula – sustrato) afecta las propiedades electrónicas y estructurales del sustrato que se observaran por medio del STM en combinación con el STS. Se analizará la absorción, la desorción, difusión y crecimiento de las moléculas sobre el patrón de la Moiré para entender la interacción molécula - sustrato y molécula – molécula, lo cual es crítico para controlar la estructura y las propiedades de la capa. La competición entre estas dos interacciones es también sensible a la cobertura de la superficie, especialmente en regiones de sub-monocapas.

Mientras se estaba trabando en las aleaciones se publicó la aleación el patrón de la Moiré del GdAg_2 (M. Ormaza, 2016), que al igual de la aleación del GdAu_2 , solo se mostraron estados electrónicos ocupados de baja dependencia espacial.

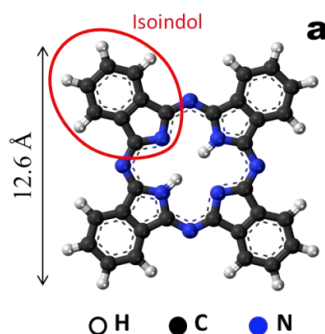


Figura 4.5: Estructura química de la ftalocianina: a) Estructura química de la ftalocianina con cuatro grupos isoindol unidos mediante átomos de nitrógeno (Metal-free Phthalocyanine, H_2Pc). Molécula simétrica con una longitud lateral de 12.3 Å. En el centro de la molécula se encuentran dos átomos de H unidos a estos grupos.

Bibliografía

- A. Bendounam, H. C.-R. (2003). Modification of Shockley states induced by surface reconstruction in epitaxial Ag film on Cu(111) . *Physical Review B* 67, 165412.
- A. Castellanos, R. R. (2013). Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS₂. *Nano Letters* 13 , 5361.
- C. Chambona, A. C. (2008). Ag organisation on Ni(1 1 1) surface. *Surface Science* 602, 2363.
- C. Dimitrakopoulos, P. R. (2002). Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics . *Advanced Materials* 14, 99.
- C. Waldfried, D. M. (1997). The electronic structure of gadolinium grown on Mo(112). *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 10615.
- D. LaGraffe, P. D. (1989). Magnetic Ordering of Thin Gd Overlayers. *Physical Review B* 40, 970.
- D. Niesner, T. F. (2014). Image potential state and work function of graphene. *Journal of Physics* 26, 393001.
- E. L. Rienks, N. N.-P.-J. (2005). Surface potential of a polar oxide film: FeO on Pt(111). *Physical Review B* 71, 241404.
- E. Rienks, N. N. (2005). Surface potential of a polar oxide film: FeO on Pt(111). *Physical Review B* 71 , 241404.
- F. Himpsel, B. R. (1983). Experimental Energy Bands of a Rare Earth Metal: Gd(0001) . *Physical Review B* 28, 574.
- F. Mueller, S. H. (2010). Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride Monolayers by a Threestep Boration-oxidation-nitration Process. *Physical Review B* 82, 075405.
- G. Neuhold, K. H. (1997). Depopulation of the Ag(111) Surface State Assigned to Strain on Epitaxial Films. *Physical Review Letters* 78, 1327.
- H. Conley, B. W. (2013). Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano letters* 13 (8), 3626.

- Hermann, K. (2012). Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties . *Journal Of Physics: Condensed Matter* 24, 314210.
- J. Bork, P. W. (2009). Potential Energy Landscape of Metallic Moiré Patterns. *New Journal of Physics* 11, 113051.
- J. Martinez, P. M.-G. (2016). Role of the Pinning Points in Epitaxial Graphene Moire Superstructures on the Pt(111) Surface . *Scientific Reports* 6 , 20354.
- J. Szade, M. N. (1999). Electronic Structure Investigation of Gd Intermetallics. *Journal Physics: Condensed Matter* 11, 3887.
- K. He, C. P. (2013). Experimental Demonstration of Continuous Electronic Structure Tuning via Strain in Atomically Thin MoS₂. *Nano letters* 13, 2931.
- L. Pan, G. L. (2013). Structural, optical, and electrical properties of cerium and gadolinium doped CdO thin film. *Surface science* 274, 365.
- L. Vitali, M. R. (2000). Rotational epitaxial of a "soft" metal overlayer on Si. *Surface Science* 452, L281.
- L.Pingree, O. R. (2009). Electrical Scanning Probe Microscopy on Active Organic Electronic Devices. *Advanced Materials* 21, 19.
- M. Corso, L. F. (2010). Au(111) Based Nanotemplates by Gd Alloying. *ACS Nano* 4, 1603.
- M. Corso, M. V. (2010). Rare-Earth Surface Alloying: A New Phase for GdAu₂. *Physical Review Letters* 105 , 016101.
- M. Corso, W. A. (2004). Boron Nitride Nanomesh. *Science* 303, 217.
- M. Lannuzzi, F. T. (2014). Site-selective adsorption of phthalocyanine on h-BN/Rh(111) nanomesh. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 12374.
- M. Ormaza, L. F.-R. (2016). High Temperature Ferromagnetism in a GdAg₂ Monolayer. *Nano letter* .
- M. Pivetta, F. P. (2005). Local work function Moiré pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100). *Physical Review B* 72, 115404.
- N. Koch. (2007). Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *ChemPhysChem* 8, 1438.

- Ormaza, M. (2013). *Rare earth/Noble metal surface alloys*. San Sebastian: UPV / EHU.
- P. Merino, M. S.-G. (2011). Strain-driven Moire Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces. *ACS Nano* 5, 5627.
- P. Wang, S. S. (2013). Facile Self-Assembly of Intermetallic [Ni₂Gd₂] Cubane Aggregate for Magnetic Refrigeration. *Chemistry an Asian Journal* 8, 2943.
- R. Wu, C. L. (1991). Structural, electronic, and magnetic properties of rare-earth metal surfaces: hcp Gd(0001). *Physical Review B* 44, 9400.
- S. Joshi, D. E. (2012). Boron Nitride on Cu(111): An Electronically Corrugated Monolayer. *Nano Letters* 12, 5821.
- V. Eliseeve, G. B. (2011). Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal Chemical* 35, 1165.
- Y. Murata, E. S. (2010). Orientation Dependent Work Function of Graphene on Pd(111). *Applied Physics Letters* 97 , 143114.
- Z. Gou, P. S. (1999). Metals in medicine . *Angewandte Chemie International Edition* 38 , 1512.

Capítulo 5

5- Sistema GdAg₂

En este capítulo, se describen las propiedades estructurales y electrónicas a nanoescala medida con el microscopio de efecto túnel en el sistema GdAg₂/Ag(111). Los resultados experimentales son soportados por cálculos teóricos que además predicen su anisotropía magnética. Variaciones locales de la densidad de estados son explicadas con efectos de relajamientos atómicos y estrés superficiales entre el 1 y el 7% controlable por medio de la temperatura de preparación.

5.1 Propiedades de la aleación GdAg₂/Ag(111)

La deposición de átomos de gadolinio en la superficie de Ag(111) genera estructuras que dependen de la cantidad de material depositado y la temperatura del sustrato. Aquí describiremos en detalle dos estructuras. En lo específico se tratará de la superficie que llamaremos “fase hexagonal” (aquí en adelante HP del inglés “Hexagonal Phase”), y de la estructura de la Moiré. Estas dos fases son reportadas en la figura 5.1, con su respectiva temperatura de preparación. A pesar de sus evidentes diferencias estructurales, llevan características comunes y pueden ser explicadas por medio de un estrés térmicamente inducido. En el curso del desarrollo de este proyecto una publicación ha descrito las propiedades estructurales del superficie de la Moiré GdAg₂ comparándola con la del GdAu₂ (M. Ormaza, 2016). Esta publicación ha explicado la estructura de bandas de los estados electrónicos ocupado y de las propiedades magnéticas de estas dos aleaciones como ya se ha descrito en el capítulo anterior. Aquí, se explicaran efectos locales en los estados electrónicos tanto ocupados como desocupados y como se pueden manipular por efecto del estrés. También se describirán las estructuras electrónicas de la segunda capa de la aleación. Otras estructuras encontradas a más baja o alta temperatura no serán tratadas, ya que no dan origen a estructuras ordenadas estables.

Observando la figura 5.1 podemos decir que:

La formación del patrón de Moiré y de la fase HP con la evaporación de los átomos de Gd ligeramente por encima y por debajo de 1ML es dependiente de la temperatura de la muestra. A temperaturas ligeramente por debajo de 240°C se observa la HP. Entre los 240°C a 280°C coexiste el patrón de la Moiré con la HP. A temperaturas mayores de 280°C la HP tiende a desaparecer.

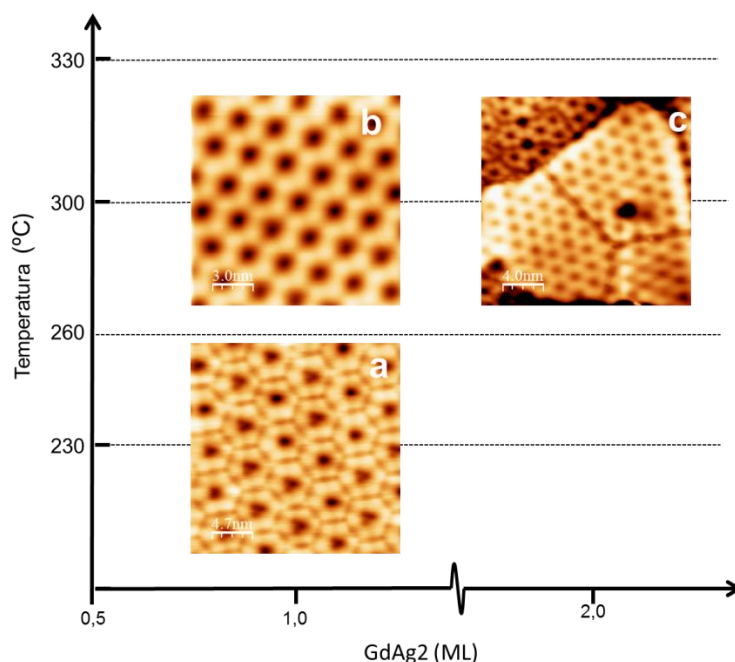


Figura 5.1: Diagrama de fases de la aleación GdAg_2 : Imágenes de STM de la aleación GdAg_2 en función de la temperatura y la cobertura de la muestra. a) 230°C y 1ML: Nueva estructura encontrada con una forma hexagonal (Hexagonal Phase, HP). c) 300°C y 1ML: Patrón de Moiré GdAg_2 . . d) 300°C y 2ML: islas de la Moiré. a) 0.65eV/500pA, b) 1eV/280pA, c) 1eV/280pA,

5.2 Propiedades estructurales del patrón de Moiré

En la figura 5.2a, se enseña el típico patrón de la Moiré que se forma como consecuencia de la deposición de Gd y que forma la aleación de GdAg_2 . Este está formado por una alternancia de dos zonas, una oscura y una brillante en el perfil de la corrugación. El cuadro de color azul nos enseña la celda unidad de la superestructura. Aunque el contraste de las imágenes de topografía de STM dependa también de la densidad de estado electrónico, en el capítulo se demostrará que estos sitios corresponden a mínimos y máximos de la corrugación estructural del sistema investigado. Para efectos prácticos los vamos a llamar Dark (Dr) y Bright (Br), respectivamente (Fig. 5.2b). En la resolución atómica (Fig. 5.2c) podemos asociar los círculos de color verde y gris como los átomos de Gd y de Ag, respectivamente. El recuadro nos muestra la celda unidad atómica (cuadro de color negro), con una estequiometría GdAg_2 , en analogía a lo observado en el GdAu_2 como se verá en el capítulo 6.

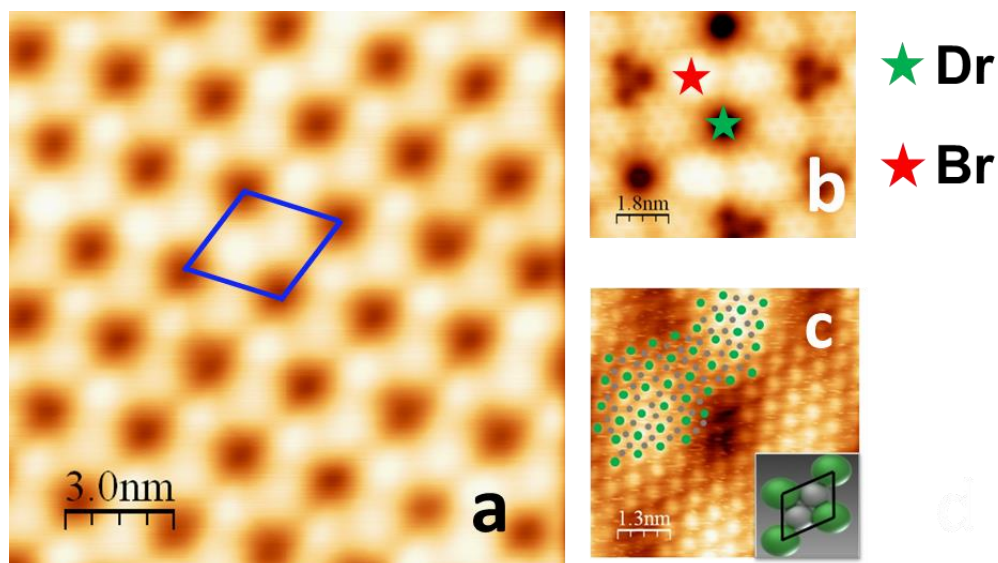


Figura 5.2: Imágenes de STM de 1ML del GdAg₂. a) Imagen de STM del patrón de la Moiré, conformado zonas oscuras y brillantes que vamos a llamar b) Dark (Dr) y Bright (Br). Celda unidad de la superestructura, representada por el cuadro de color azul. c) Zoom de la imagen de resolución atómica donde se puede apreciar la posición de los átomos de Gd (círculos verdes) y la posición de los átomos de Ag (círculos grises), con su celda unidad atómica en el recuadro y dibujada con el cuadro de color negro. a) 1eV/300pA, b) 1eV/1nA, c) 0.4eV/500pA.

5.2.1 Las dos estructuras de la Moiré del GdAg₂/Ag(111)

En la figura 5.3a,b, mostramos una imagen topográfica y un mapa de conductancia de la estructura GdAg₂, respectivamente. A primera vista en la imagen de topografía parece una sola estructura separada por una línea de borde, pero el mapa de conductancia a la energía de 1.4eV nos muestra un contraste distinto de dos superestructuras y por consiguiente una diferente configuración electrónica. La parte izquierda (tono de color oscuro), la constante del red tiene un promedio de $34.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (Fig. 5.3d). Mientras que la parte derecha (tomo de color brillante) tiene un promedio de $31.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (Fig. 5.3d). Para términos prácticos nos referiremos a ellas como la Moiré de la constante de red larga (en inglés “*Large Lattice Constant*”, LLC) y la Moiré de la constante de red corta (“*Small Lattice Constant*”; SLC), respectivamente. Además, los dos patrones tienen una rotación relativa de aproximadamente 8° . Estas observaciones se corroboran con la transformada de Fourier (en inglés, “*Fast Fourier Transform*”; FFT) de la figura 5.3e. Nos confirma la diferencia en la constante de red de las dos superestructuras (LLC y SLC) y la rotación de 8° las cuales están representadas por la diferencia de distancia entre la flecha azul y roja.

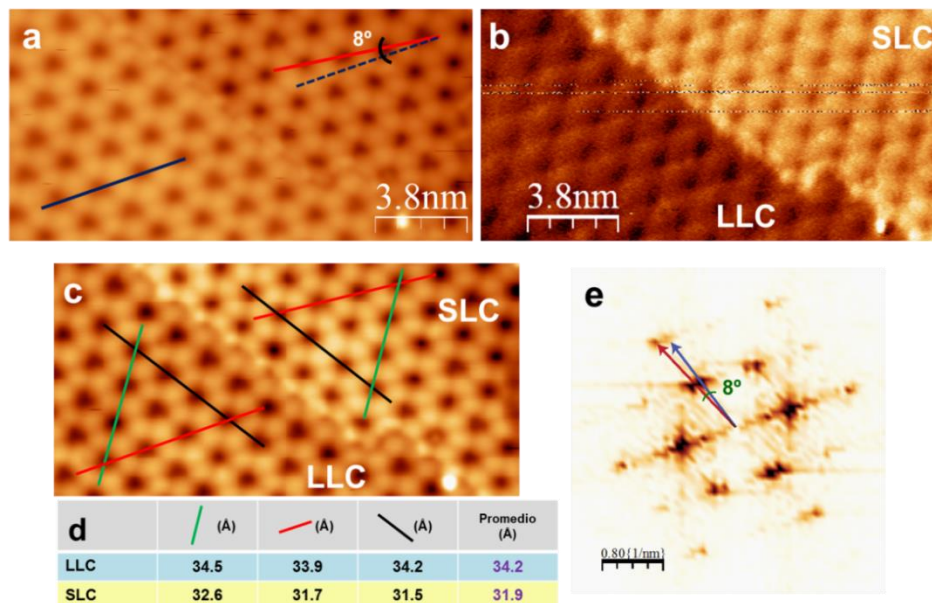


Figura 5.3: Imágenes de topografía y mapa de conductancia de las dos superestructuras: a) Imagen de STM del patrón de la Moiré dividida por una línea de borde. b) Mapa de conductancia medido con un voltaje de modulación de 15 mV. c) Promedio de la distancia de la superred de las dos Moires en las tres direcciones de la superestructura: d) 34.2 Å y 31.9 Å, para la LLC y la SLC, respectivamente. e) FFT de a) donde se aprecian dos puntos en cada vertice del hexagono con un ángulo de 8° y una diferencia en la distancia entre la flecha azul y la roja. a) c) 1.4 eV/200 pA

Imágenes de la resolución atómica de las dos estructuras, figura 5.4a y b, enseñan la rotación de la celda unitaria de la aleación GdAg_2 que difiere en orientación con respecto a la orientación de la celda de la superred. Los ángulos son de 22° y 28° para la constante de red 5.15 Å, y 5.26 Å, respectivamente. Estos ángulos de rotación y el cambio en la constante de red, genera una variación en la posición de sus átomos con el sustrato de soporte cambiando por completo la periodicidad y las propiedades electrónicas, las cuales analizaremos más adelante con medidas de STS, mapas de conductancia y cálculos teóricos.

Se puede concluir que existen por lo menos dos estructuras de Moiré, que difieren en la constante de la superred, contrariamente a lo descrito en (M. Ormaza, 2016).

Al realizar un post-annealing a 320°C durante 5 minutos a la misma muestra, el patrón de la Moiré (SLC) y la HP continúan coexistiendo, pero la superestructura LLC tiende a desaparecer, posiblemente por ser la estructura más estresada.

En conclusión, este pequeño cambio de tamaño de la constante de red atómica, conduce a la superestructura a un estrés que afecta sus propiedades electrónicas dando como resultado hetero-estructuras con distintas DOS alrededor del nivel de Fermi.

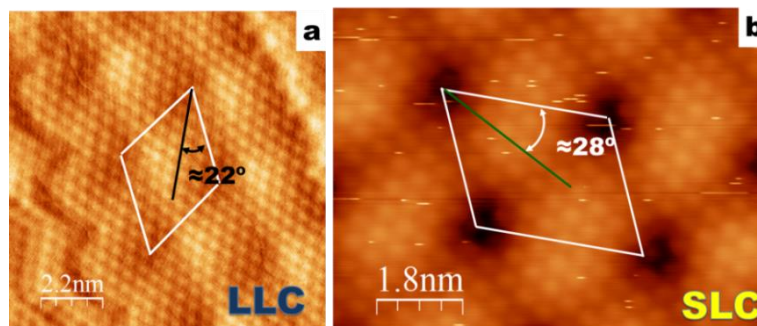


Figura 5.4: Imagen de STM de la resolución atómica de las Moirés LLC y SLC: a) Resolución atómica de una imagen diferenciada de la Moiré LLC, donde el ángulo entre las filas atómicas de la aleación con la diagonal de la superestructura es aproximadamente 22° con una constante de red de 5.15 \AA . b) Resolución atómica de la topografía de la Moiré SLC, con un ángulo de aproximado de 28° (5.26 \AA). a) $1\text{eV}/250\text{pA}$, b) $1\text{eV}/350\text{pA}$.

5.2.1 Medidas experimentales y valores calculados de los patrones de Moiré

Para entender la correlación observada de la constante de red de la superestructura y las propiedades electrónicas, se aplica el modelo de coincidencias propuesto por Hermann descrito en el capítulo 4. Este modelo considera la superestructura de Moiré como una red de coincidencias formada por los átomos de la sobrecapa que se corresponden periódicamente con los del sustrato. Los resultado del modelo son el tamaño de la celda unitaria de la aleación y su ángulo de rotación θ , con respecto al sustrato. Los parámetros estructurales de los dos patrones de la Moiré (Tabla 5.1), se calculan asumiendo la constante de red del sustrato como único parámetro fijo con un valor de 2.9 \AA . Los valores de los parámetros permiten una correspondencia directa con las imágenes de alta resolución observadas experimentalmente en las dos superestructuras.

	Mediadas experimentales		Valores calculados	
	SLC	LLC	SLC	LLC
Periodicidad de la Moiré	32 \AA	34 \AA	$32 \pm 0.1 \text{ \AA}$	$34 \pm 0.1 \text{ \AA}$
Angulo de rotación de la Moiré (γ)	$28 \pm 1^\circ$	$20 \pm 1^\circ$	$28.7 \pm 0.1^\circ$	$20.9 \pm 0.1^\circ$
Distancia atómica entre átomos de Gd	$5.23 \pm 0.2 \text{ \AA}$	$5.13 \pm 0.2 \text{ \AA}$	$5.247 \pm 0.001 \text{ \AA}$	$5.156 \pm 0.001 \text{ \AA}$
Distancia entre Gd-Ag			3.033 \AA	2.981 \AA
β			$3.1 \pm 0.2^\circ$	$13.7 \pm 0.2^\circ$
θ			$34.62 \pm 0.02^\circ$	$34.67 \pm 0.02^\circ$

Tabla 5.1: Comparación entre los valores obtenidos experimentalmente y los calculados con el modelo de Hermann.

Las dos periodicidades de la superestructura 34 y 32 \AA (LLC y SLC, respectivamente), corresponden a las celdas atómicas de la aleación que difieren en tamaño por un estrés relativo del 1%, mientras que el ángulo θ es casi constante. El patrón de la Moiré con mayor

periodicidad, es decir, con la mayor distancia de coincidencia de sus átomos con respecto al sustrato, está formado por la capa de la aleación con la constante de red atómica más pequeña (5.15 \AA). Esta evidencia concuerda con otros trabajos experimentales realizados anteriormente (Kl. Hermann, 2012) (L. Vitali M. R., 2000) (P. Sutter, 2009).

En el dibujo de la figura 5.5 se presentan las dos superestructuras con los valores obtenidos a partir de la ecuación de Hermann para las dos Moiré (LLS y SLC). El ángulo entre las dos fases concuerda con los 8° medidos experimentalmente (Fig. 5.3a).

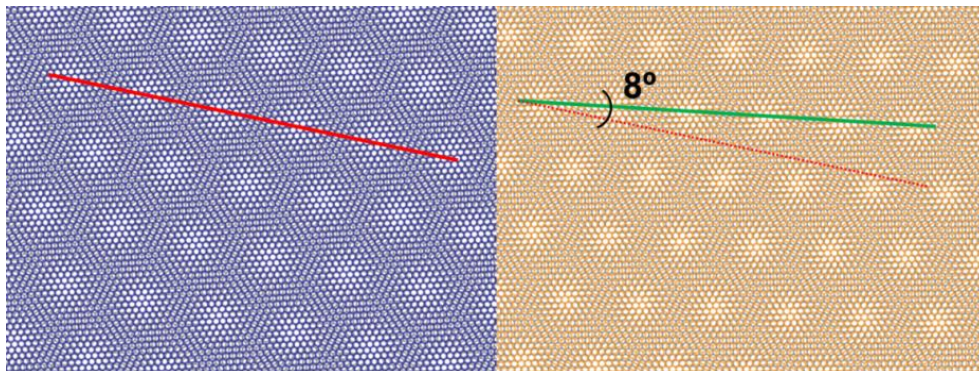


Figura 5.5: Modelo de las superestructuras de la Moiré (LLC y SLC): Esquema de las dos aleaciones de la Moiré, graficada con los valores obtenidos con el modelo de Hermann. El ángulo entre las direcciones de las dos superestructuras obtenidas a partir de las ecuaciones de Hermann es de 8° , y concuerda con la medida experimental.

Este modelo de las superestructuras visualiza que un cambio en la distancia inter-atómica de la aleación a tamaño de sub-angstroms, modifica la constante de unidad de la superestructura, el ángulo entre dos fases y su LDOS.

5.3 Estructura electrónica: DOS (Estados ocupados y desocupados)

A una temperatura de la muestra de 77K, medimos sobre las dos superestructuras (LLC y SLC) la LDOS usando la técnica de Lock-in (capítulo 2). En la figura 5.6 se observan varios espectros de STS que cubren un rango de energía de -1eV a 3.2eV , pasando por el nivel de Fermi y enseñando los diferentes picos que presenta la superestructura SLC. Los espectros de color rojo y negro son las posiciones Br y Dr, respectivamente a diferentes rangos de energía alrededor del nivel de Fermi.

Para los estados ocupados de esta estructura se obtiene un pico a -435meV (Fig. 5.6a). El espectro de referencia del estado de superficie de la Ag(111) (color azul), nos garantiza una punta metálica. En los estados desocupados tenemos un pequeño pico muy cerca del nivel de Fermi aproximadamente a 80meV (Fig. 5.6b). El pico aproximadamente a 710meV , que de ahora en adelante llamaremos pico “X” es uno de los más representativos de la aleación, y

será analizado en detalle más adelante. Para niveles de energía un poco más altos tenemos picos a 1.45eV, 2.3eV y 2.65eV (Fig.5.6d).

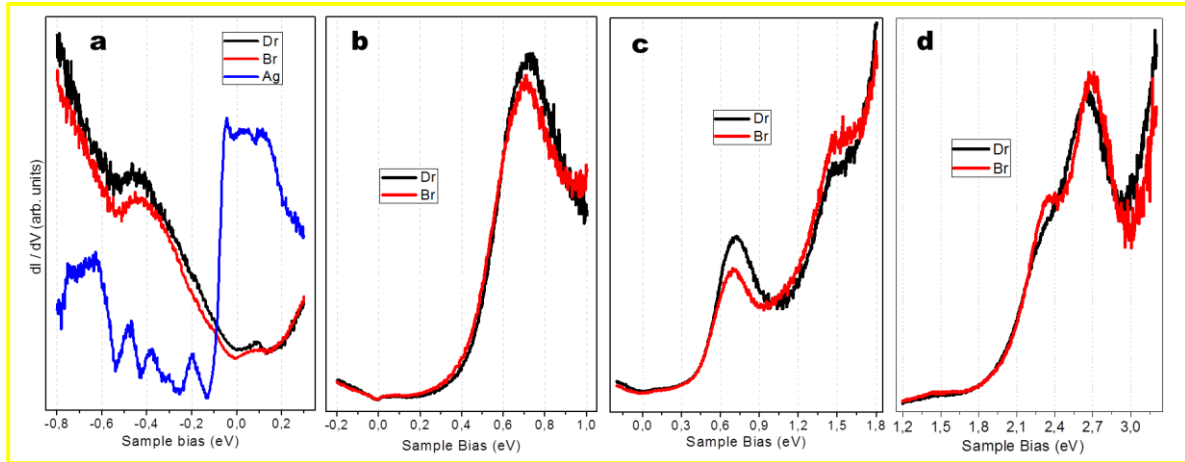


Figura 5.6: Espectros de STS en las dos posiciones de la Moiré para la estructura SLC: a) Estados ocupados: Rango de energía de -0.8 a 0.2eV, donde tenemos un pico a -435eV. El espectro de color azul es la referencia de STS del cristal de Ag(111). b) Estados desocupados: Rango de energía de -0.2 a 1.0 eV, con un pico a 710meV. c) Rango más amplio del espectro que va de -0.1 a 1.8eV, donde se tiene un pequeño pico a una energía de 1.45eV. d) Rango de energía de 1.2 a 3.1eV, con dos picos a 2.3eV y 2.65eV.

Para la superestructura LLC se toman los mismos rangos de energía y mismas posiciones. Los espectros presentan la misma tendencia (Fig. 5.7). Al igual que en la superestructura SLC, mencionamos los valores de cada pico en los diferentes rangos de energía en la posición Dr.

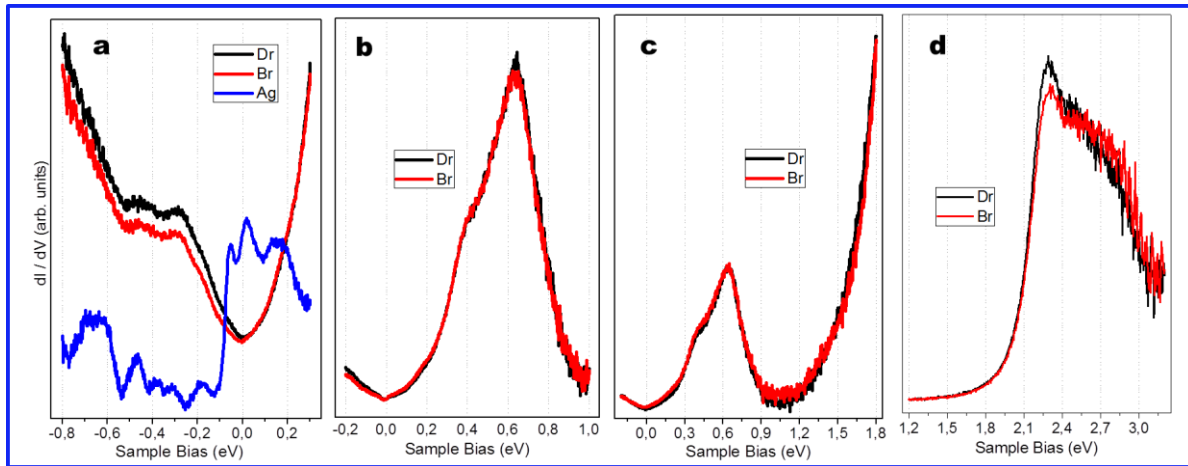


Figura 5.7: Espectros de STS en las dos posiciones de la Moiré para la estructura LLC: a) Estados ocupados: En el rango de energía de -0.8 a 0.2eV, tenemos dos picos uno a -280meV y otro a -465meV. El espectro de color azul es la referencia de STS del cristal de Ag(111). b) Estados desocupados: En el rango de energía de -0.2 a 1.0 eV, pico a 400meV y 640meV. c) Rango más amplio del espectro que va de -0.1 a 1.8eV, donde solo se aprecian los dos picos de b). d) Rango de energía de 1.2 a 3.1eV, donde se ven dos picos, uno a 2.3eV y 2.65.

En los estados ocupados de esta estructura tenemos dos picos: uno a -465meV y otro más cercano al de nivel de Fermi a -280meV . En este mismo rango de energía se muestra el espectro de referencia (espectro azul) del estado de superficie de $\text{Ag}(111)$ (Fig. 5.7a). En los estados desocupados vemos el pico X, anteriormente mencionado, a 640meV con otro pico alrededor de 410meV , que no aparece en la estructura SLC (Fig. 5.7b). Más alejado del nivel de Fermi se encuentran los picos a 2.28eV y un pico poco perceptible a los 2.65eV (Fig. 5.7d).

Con el fin de hacer más clara la diferencia electrónica entre los dos patrones de la Moiré, reportamos en la figura 5.8 los datos obtenidos en la posición Dr de ambas superestructuras. Estos espectros difieren tanto en la posición de energía de los picos, como en la forma de la línea y en el número de picos observados. En particular, el dominio LLC tiene un pico más cercano al nivel de Fermi en los estados ocupados (-265 meV) (Fig. 5.8a). En los estados desocupados de la estructura LLC se presenta un pico a baja energía (410meV), que está totalmente ausente en la estructura SLC (Fig. 5.8b). En resumen, la distancia de energía entre los estados ocupados y desocupados es considerablemente menor en la estructura LLC. El pico a una energía de 1.5eV solo se ve en la estructura SLC (Fig. 5.8c). Para el rango de energías entre 1.2eV y 3.2eV (Fig. 5.8d), se observan dos picos para cada estructura pero con diferentes intensidades (2.3eV y 2.65eV)

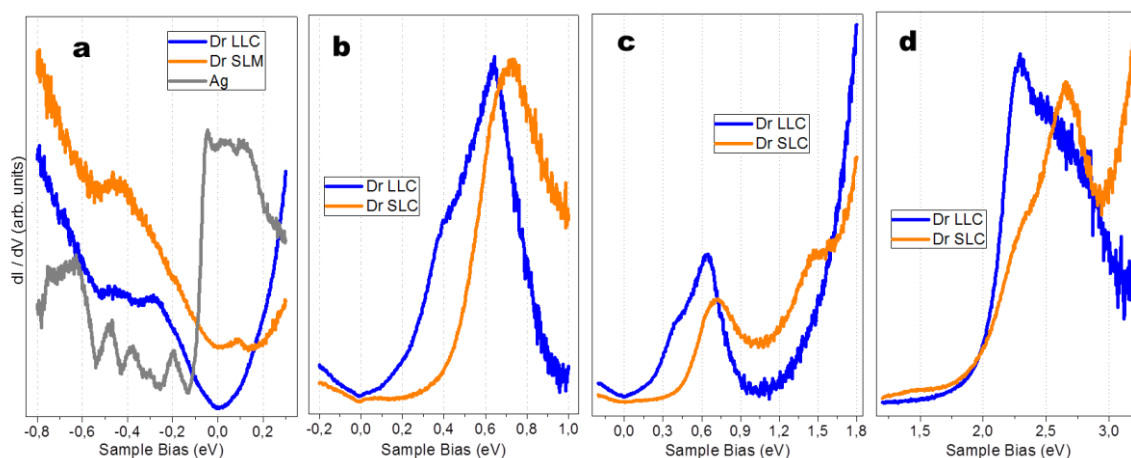


Figura 5.8: Comparación de los espectros de la zona Dark. El espectro de color azul y naranja representa Moiré LLC y SLC, respectivamente. a) Espectro de referencia de la $\text{Ag}(111)$ (color gris). En el espectro naranja está ausente el pico a -265meV con referencia al espectro azul. b) Dos picos en el espectro azul con una más baja energía que el espectro amarillo. c) En este rango de energía tenemos los picos de b) y además aparece un pico a 1.45eV en el espectro amarillo que el espectro azul no tiene. d) Dos picos, uno a 2.3eV y 2.65 , pero con diferentes intensidades para cada Moiré.

A pesar de que la superestructura de la Moiré está débilmente acoplada al sustrato de soporte, el estado de superficie de la $\text{Ag}(111)$ no es visible mediante el patrón de la Moiré, lo que sugiere que las propiedades electrónicas del metal noble son modificadas.

5.3.2 Mapas de conductancia dI/dV

Para profundizar en la diferencia en las propiedades electrónicas de las dos superestructuras, se han medido los mapas de la densidad de estado a energía constante a través de los dos dominios. Éstos se observan en los mapas dI/dV de la figura 5.10, tomados a las diferentes energías de los picos de los espectros de la LDOS proporcionados en la figura 5.9. Estos mapas muestran una mayor intensidad de las DOS (color amarillo), ya sea en el dominio LLC o SLC, dependiendo del valor de la energía del pico al que ha sido hallado. Por ejemplo, en la figuras 5.9e y 5.9f, se obtienen a energías de 0.7 y 1.4eV, respectivamente, donde se observa que la intensidad de la DOS es más alta en el dominio inferior, donde estos valores corresponden a la superestructura SLC. Por lo tanto, se puede garantizar que el dominio superior e inferior corresponde a una LLC y una SLC, respectivamente.

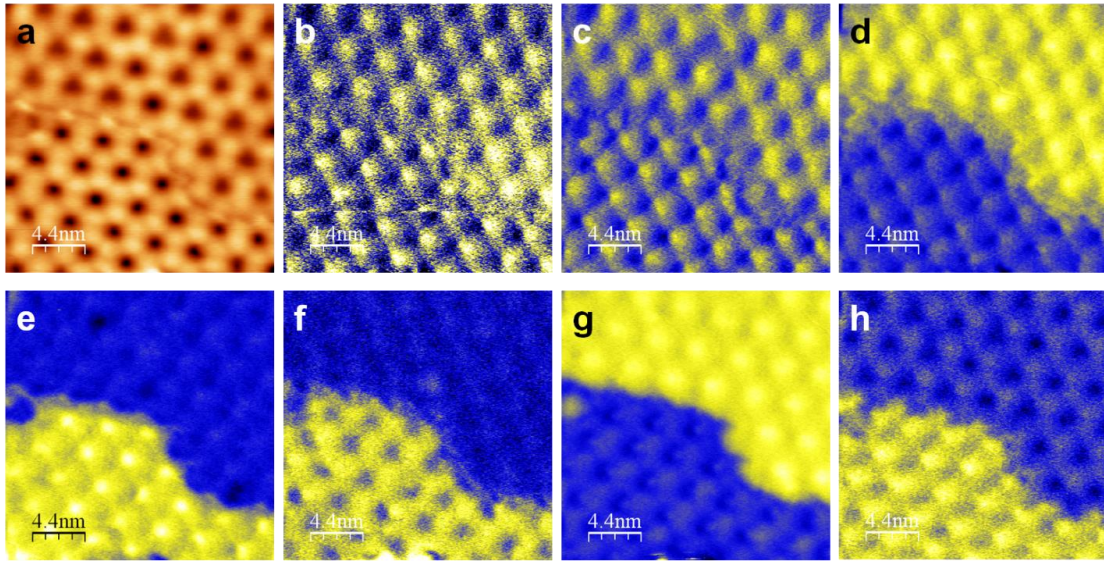


Figura 5.9: Mapas de conductancia a través de los dos dominio de la superestructura (LLC y SLC). a) Imagen topográfica de los dos patrones de la Moiré. b-h) Mapas de conductancia logrados con la energía correspondiente a los picos observados en los espectros de la LDOS. a) 0.7 eV/1 nA, b) -0.7 eV/-1 nA, c) -0.28 eV/-1 nA, d) 0.38 eV/990 pA, e) 0.7 eV/1 nA; f) 1.4 eV/990 pA; g) 2.2 eV/1 nA; h) 2.7 eV/1 nA.

En conclusión, esta diferencia de intensidad sugiere que el pequeño cambio estructural observado tiene un considerable efecto en la densidad de estados e interfaces heterogéneas construidas a partir del mismo material y con la misma composición química.

5.3.3 Correlación entre la estructura electrónica Vs. la constante de red de la superestructura.

Los espectros dI/dV mostrados en la figura 5.8, son representativos de la estructura electrónica de dos patrones de la Moiré con diferente estructura. Un análisis estadístico detallado de estas medidas, muestra que la posición de la energía del pico X varía en función

de la constante de red de la superestructura acorde a la distribución estadística de la figura 5.10. Los valores de la energía (720meV y 635meV) observados se agrupan alrededor de dos valores medios de la periodicidad de la superestructura, 32 y 34 Å, respectivamente. Estos mismos valores fueron obtenidos aplicando el modelo de Hermann, que corresponden a las celdas atómicas de la aleación que difieren en tamaño por un estrés relativo del 1%.

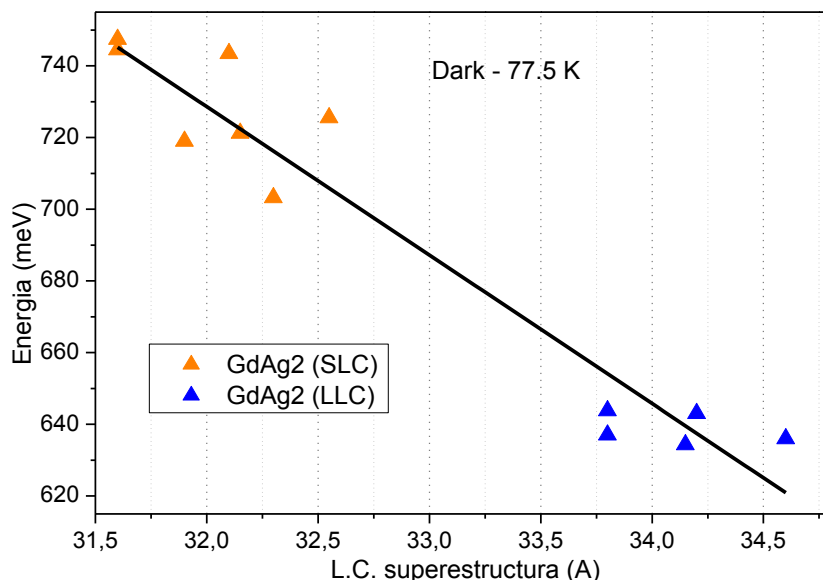


Figura 5.10: Posición de la energía del pico X Vs. constante de red de la superestructuras. La posición de la energía del pico X varía en función de los diferentes valores del patrón de la Moiré. Los triángulos de color naranja y los azules son el promedio de los valores de estas constantes. La línea negra representa un ajuste lineal.

Esta relación entre la estructura electrónica y la constante de red muestra un ajuste lineal (línea de color negro) con los datos obtenidos. La constante de red de la superestructura SLC ($\approx 32\text{\AA}$) corresponde a la posición más alta en energía de su pico X ($\approx 720\text{meV}$). Lo contrario sucede con la constante de red grande ($\approx 34\text{\AA}$) donde el pico X está a baja energía. La posición energética del pico X abarca casi los 130meV. Es importante resaltar que no se observa una variación continua de este pico, es decir, parece tener una especie de discontinuidad el cual corresponde a la formación de las dos estructuras.

La impresión general de esta aleación es que pueden acomodar fácilmente sus átomos dentro de la estructura dando lugar a zonas electrónicamente heterogéneas.

5.4 Modelo teórico del GdAg₂

Para entender el comportamiento electrónico del patrón de la Moiré, en función de la variación de la superestructura, se establece una colaboración con Matthieu Verstraete y Bin Xu del Departamento de Física de la Universidad de Liège, Bélgica y del Departamento de Física del Instituto de Nano ciencia e Ingeniería de la Universidad de Arkansas, USA,

respectivamente. Ellos realizan la simulación de las propiedades electrónicas con la teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT).

Debido a la larga periodicidad de la celda unidad de la superestructura es inviable alcanzar un cálculo preciso computacionalmente. El modelo se simplifica separando las diferentes configuraciones de apilamiento. Los cálculos teóricos predicen que la formación de la superestructura de la Moiré induce en el sustrato de soporte diferentes mecanismos de relajación acorde al apilamiento de la capa de la aleación. En la figura 5.11, se muestran las tres posibles configuraciones geométricas llamadas HCP, FCC y TOP las cuales son equiprobables. Éstas nos proporcionan una imagen de los procesos estructurales y electrónicos que ocurren en la capa de la aleación y su interfaz con la Ag(111). Los átomos de Gd son encontrados a 2.872Å y 2.87Å por encima del sustrato en la configuración de apilamiento FCC y HCP, respectivamente. Para la configuración TOP, la posición es ligeramente más baja, a 2.794Å, empujando los átomos de Ag del sustrato hacia el volumen del cristal creando un pandeo (en inglés, *buckling*). Por lo tanto, la relajación del sustrato con la capa de la aleación en la posición TOP es distinta y tiene un papel crítico en la orientación local de spin de la superestructura. En el modelo de esta configuración se permite asignar el apilamiento de la posición TOP como la zona de los Dark en las imágenes de topografía y para FCC y HCP a las zonas Bright. La relajación claramente diferenciada del sistema de la posición TOP tiene un papel crítico en las propiedades electrónicas y en el orden local de espín de la aleación como se verá más adelante.

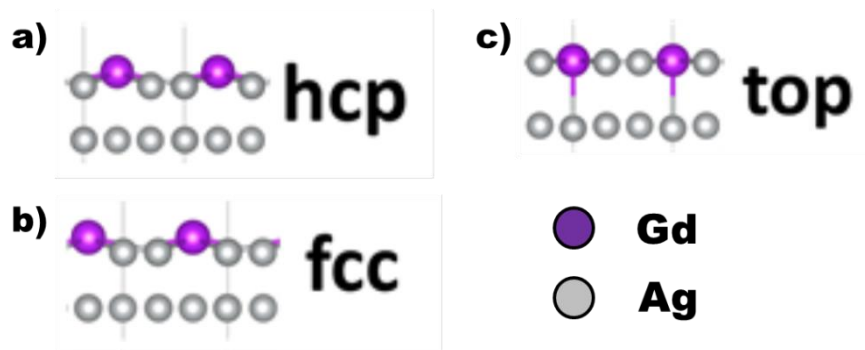


Figura 5.11: Cálculos de las tres posibles configuraciones de apilamiento que conforman la Moiré: a) b) El apilamiento de los átomos de Gd (círculos violetas) en la posición HCP y FCC con una distancia al sustrato (Ag(111)) de 2.87Å y 2.872Å, respectivamente. c) Configuración TOP de los átomos de Gd, los cuales empujan los átomos de Ag del sustrato hacia el volumen (*buckling*) con una distancia más baja de 2.794 Å.

La estructura de bandas de la aleación de GdAg₂ ha sido calculada con y sin sustrato. De esta manera, se separa el efecto del estrés sobre la aleación de la interacción con el sustrato, se obtiene una línea de base para el carácter de la banda, se estima la interacción con la superficie y su energía de anisotropía magnética.

En el primer cálculo (con sustrato), la estructura electrónica del GdAg₂/Ag(111) fue calculada usando una supercelda conmensurable $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sobre el metal noble en plano de apilamiento de la FCC, que es la configuración con menor energía (Fig. 5.12a). Los apilamientos FCC y

HCP comporten la mayoría de las propiedades, pero difieren del TOP en el caso de la posición de la banda de energía y la dispersión (Apéndice A).

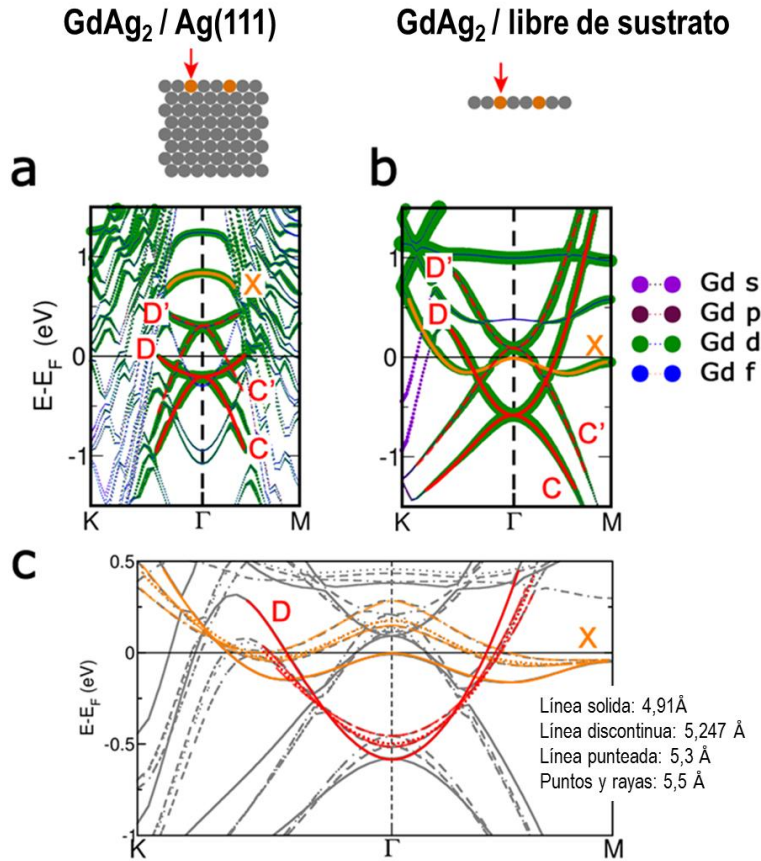


Figura 5.12: Cálculos teóricos de la estructura de bandas del GdAg₂: a), b) Cálculos de las estructuras de bandas de la capa de la aleación con una periodicidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ en la configuración FCC sobre la Ag(111) y libre de sustrato, respectivamente. Los colores de las líneas destacan la estructura de bandas responsables de los picos de la espectroscopia. c) Cálculos de las estructuras de bandas para la aleación GdAg₂ libre de sustrato para diferentes constantes de red. El recuadro nos enseña la banda de energía más alta correspondientes a los estados ocupados.

En el segundo cálculo se separa el sustrato de la aleación GdAg₂, usando las mismas condiciones como en la aleación con soporte (Fig. 5.12b). Su topografía se estresa progresivamente para observar el cambio en la estructura de banda (Figura 5.12c). Los dos colores de las líneas (naranja y rojo) corresponden a dos bandas alrededor del punto Γ , llamadas X y D, respectivamente. Estos son los responsables de los picos observados en las medidas de STS y tiene una mezcla de los orbitales Gd-d y Ag p-d los cuales juegan un papel crítico en el carácter magnético del sistema (M. Ormaza, 2016). Estas bandas cambian considerablemente a más baja energía que otras bandas del sistema (C y C'), al no tener soporte. Este artefacto pone de manifiesto el potencial que juega la superficie de la Ag(111) sobre la capa de la aleación.

Para los cálculos teóricos mostrados en la figura 5.12c), relativo a la posición de las bandas X y D en función del estrés, se tiene un cambio en su energía. Su posición de energía tiende a

valores negativos. Al incrementar el tamaño de la celda unidad de la aleación es decir al disminuir la periodicidad de la superestructura de la Moiré, el estado vacío de la banda X cambia hacia energías más altas como se observa de forma experimental. El mismo cambio de energía también ocurre para los estados ocupados (líneas rojas). La disminución de la intensidad a baja energía y la aparición de un pico a 80meV con el incremento del tamaño de la red atómica, confirma la tendencia prevista de un cambio hacia el nivel de Fermi de la banda D.

Teniendo en cuenta las deficiencias de la aproximaciones utilizadas, los estados de volumen de la Ag(111) (R. Paniago, 1995) (L. Vitali P. W., 2003) no visible en el presente calculo y su débil intensidad complica asignar los picos vistos en los estados ocupados de las medidas de STS, así como cuantificar su cambio en la energía. Sin embargo, la disminución de la intensidad y la aparición de pequeños picos cercanos al nivel de Fermi con el incremento del tamaño de la red, coinciden razonablemente con las predicciones teóricas. Por ejemplo el pico observado a 400meV, podría ser asignado ya sea a la aparición de la banda C', D', o la banda mínima de X a un ligeramente más grande momento k en la zona de Brillouin el cual tiene la constante de red de la aleación más pequeña.

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, la predicción en el punto Gamma (Γ) de energía para capas estresadas libres de sustrato explica el cambio del pico X, como se muestra en la figura 5.12. De forma similar, un incremento lineal del gap de aproximadamente 100meV en función del porcentaje de estrés de la monocapa fue observado en el MoS₂ (H. Conley, 2013) (H. Peelaers, 2012).

Se puede concluir que la concordancia entre los resultados experimentales y teóricos pueden explicar directamente las características principales de la densidad de estados como una función de la estructura de la red.

Como se verá en el siguiente capítulo, la aleación GdAu₂ forma solo una estructura de Moiré. Esto puede ser explicado considerando el cálculo de la energía de superficie de enlace, usando la siguiente ecuación

$$E_{surf} = E_{hetero} - E_{ML} - E_{slab} \quad 5.1$$

donde E_{hetero} , E_{ML} y E_{slab} son las energías totales de las hetero-estructuras, de las monocapas sin sustrato, y de las 7 capas de sustrato del metal noble, respectivamente, donde la energía de enlace del GdAg₂ sobre Ag(111) está en el rango de 3.10-3.97eV, por celda unidad en las tres configuraciones de apilamiento. En el caso del GdAu₂ sobre el Au(111) la energía de enlace está entre 9.96-10.48eV. Dicha energía limita el ordenamiento espontaneo y la orientación de la capa de la aleación del GdAu₂ sobre la superficie del oro comparado con la de la plata.

El carácter magnético de la aleación GdAg₂ puede ser observado en la tabla 5.2, con la energía de magnetización para las diferentes configuraciones de apilamiento. La dirección de magnetización en el plano (en inglés, “*in-plane*”) es energéticamente preferencial con

respecto a la de fuera del plano (“*out-of-plane*”) de 168meV y 192meV para la configuración de apilamiento HCP y FCC, respectivamente. Un eje similar de magnetización fue reportado previamente para la ML de GdAu₂ (L. Fernandez, 2014). La configuración TOP es en cambio mucho menos estable (852meV) y sorprendentemente no muestra casi nunca energía de anisotropía. Esto sugiere que la formación de la superestructura de Moiré y su acoplamiento periódico modulado con la Ag(111) conduce a la formación de una textura magnética periódica, donde la configuración TOP tiene un débil carácter magnético incrustado en una capa con claro carácter ferromagnético en la dirección *in-plane*.

Magnetización	<i>in-plane</i>			<i>out-of-plane</i>		
Posición	HCP	FCC	TOP	HCP	FCC	TOP
Energía relativa a fcc en in-plane	24	0	852	192	168	852

Tabla 5.2: Cálculo de la anisotropía magnética ($E_{\text{out-of-plane}} - E_{\text{in-plane}}$) de HCP, FCC y TOP: Las energías están en meV por unidad de la aleación y son relativas a la más baja energía de configuración para cada caso. Se puede observar que la anisotropía favorece la configuración *in-plane* en todas las configuraciones excepto en la configuración TOP donde no hay anisotropía magnética.

El cálculo a muy baja anisotropía *out-in-plane* en la configuración TOP, debe debilitar aún más el estado magnético total y contribuir a reducir la T_c observada.

La capa de la aleación sin sustrato sometida a un estrés presenta una similar anisotropía de energía (Tabla 5.3).

Magnetización	$E_{\text{out-of-plane}} - E_{\text{in-plane}}$		
Constante de red (Å)	5.247	5.3	5.5
Anisotropía (meV)	175	180	186

Tabla 5.3: Cambio en la energía anisotrópica de magnetización para una capa de GdAg₂ libre de sustrato con una red estresada: La energía está en meV por celda unidad de la aleación relativa a la más baja energía de configuración para cada caso.

El cambio en las bandas de energías (y de ahí la fuerza magnética) en el apilamiento TOP con respecto a la FCC y HCP puede ser demasiado grande para las imposición de las condiciones de contorno conmensurables.

5.5 Fase hexagonal (HP)

La capa de la aleación GdAg₂ se puede estresar mediante la evaporación de átomos de Gd en un rango de temperatura ligeramente inferior entre 240°C y 280°C, y coexiste con el patrón de la Moiré y la plata limpia (Fig. 5.13a).

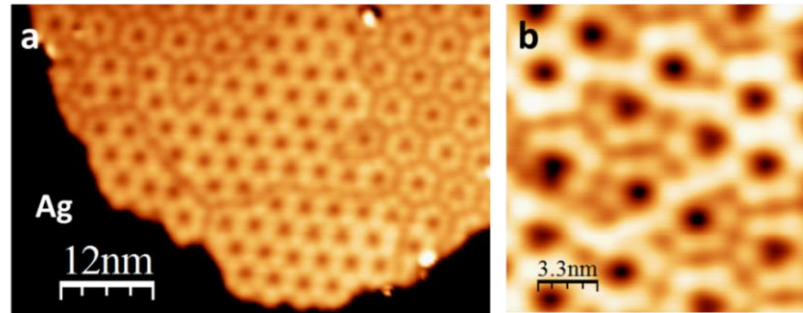


Figura 5.13: Imágenes de STM de la topografía de la Moiré y la estructura HP: a) Co-existencia del patrón de Moiré con la plata limpia y la HP. b) Zoom de a) donde se puede observar una posible formación de la Moiré a partir de la HP. a) 1.0eV/320pA; b) 0.7eV/520pA.

5.5.1 Propiedades estructurales

A una temperatura aproximada de 240°C, encontramos grandes zonas en la superficie teseladas con una forma hexagonal de tamaño uniforme. En la figura 5.14 se enseñan varias imágenes de STM adquiridas en la misma área, pero con voltajes distintos. Se observa el cambio de aspecto de la estructura. El promedio en la constante de red de la superestructura es de $48.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ indicando por el rombo de color verde.

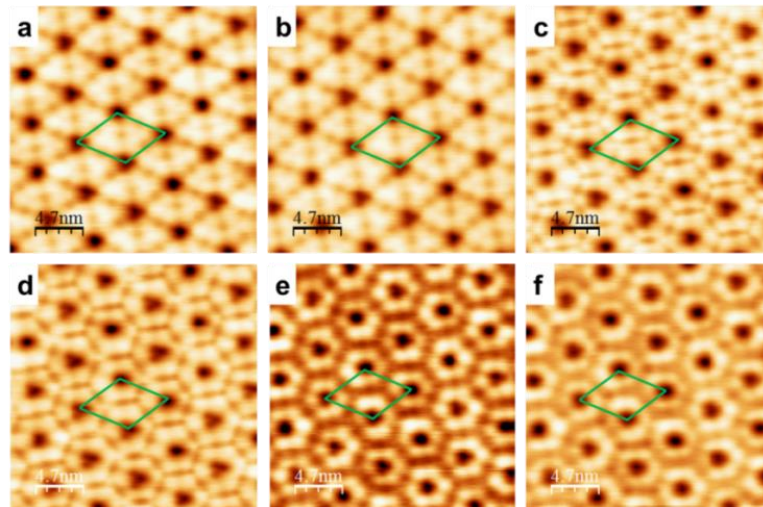


Figura 5.14: Imágenes de STM de la topografía de la fase HP: Cambio en la apariencia en imágenes de topografía de la fase HP al variar el voltaje. a)-0.05eV/-480pA, (b)0.05eV/480pA, (c)0.57eV/480pA, (d)0.65eV/480pA, (e)1.0eV/500pA, (f)1.5eV/500pA

En las imágenes de STM con alta resolución de la figura 5.15, se aprecia con claridad los hexágonos casi perfectos formados por dos zonas, una oscura y una brillante, que para efectos prácticos llamaremos *Dark Hexagonal* (DH) y *Bright Hexagonal* (BH) respectivamente, las cuales están separadas por líneas de des-conmensuración (*Discommensuration Line Hexagonal*; DLH) como se observa en la figura 5.15a. Con las imágenes STM de alta resolución de las figuras 5.15b,d, se puede observar una geometría cuasi-regular que está

formada por una secuencia de 5 y 6 átomos a sus lados y con una longitud promedio de $26.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ y $28.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$, respectivamente. A este tamaño crítico el estrés no puede sostenerse más y aparecen las DLH con un cambio en la constante de red atómica de $5.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (rombo de color negro) se muestra en la figura 5.15b. La distancia atómica entre los átomos de Gd con su vecino más próximo dentro del hexágono es de $5.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (rombo de color rojo).

Con estos datos de distancia, se hacen los modelos geométricos (Fig. 5.15c,e) de la fase HP sobre la Ag(111). El ángulo del hexágono con respecto al sustrato más acorde a las imágenes es de 30° . La línea de color negro que atraviesa tres de los hexágonos en la imagen de STM muestra que hay un desfase de media constante de red atómica entre ellas al igual que se ve en el modelo geométrico. Esta pequeña no linealidad, es lo que permite que los bordes de cada HP se encuentren en una estructura cristalina diferente que el interior de la estructura hexagonal como se verá más adelante en su estructura electrónica.

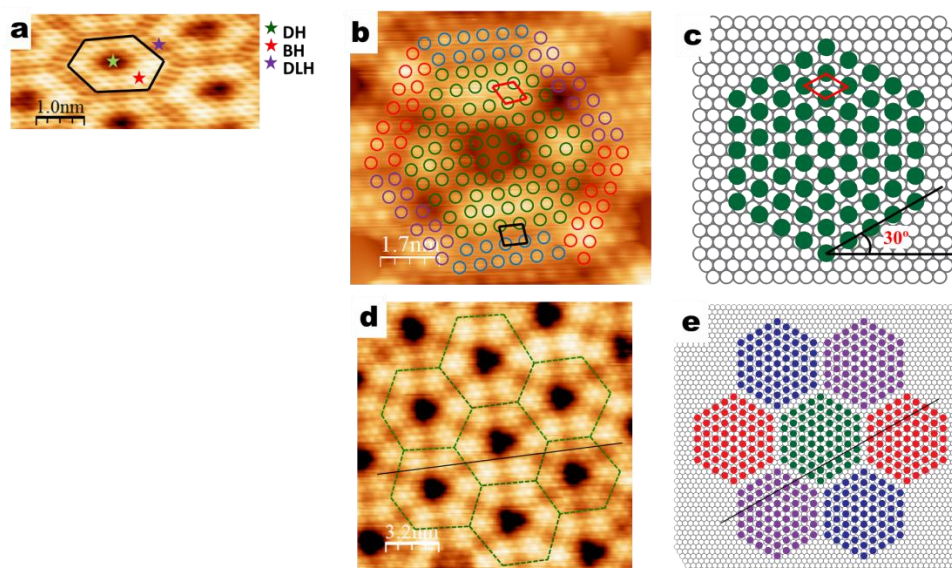


Figura 5.15: Imágenes de STM de alta resolución y esquemas geométricos de la fase HP: a) Hexágonos cuasi-regulares (demarcados de negro). Con dos zonas, una oscura (Dark Hexagonal; DH) y una brillante (Bright Hexagonal; BH), separados por líneas de des-commensuración (*Discommensuration Line Hexagonal*; DLH). b) Posición de los átomos de Gd, con la celda unidad dentro del hexágono (cuadrado de color rojo) y en DLH (cuadrado de color negro). Distancia de $\approx 5.5 \text{ \AA}$ y 5.8 \AA , respectivamente. c) Modelo geométrico de la fase HP, representando los átomos de Gd por círculos de color verde con una rotación de 30° con respecto al sustrato. d) Hexágonos separados por las DLH (líneas de color verde) con su posible modelo geométrico en e). Al trazar una línea (de color negro) entre los hexágonos se observa un desfase entre ellos. a) $1 \text{ eV}/300 \text{ pA}$, b) $16 \text{ meV}/1 \text{ nA}$, d) $16 \text{ meV}/1 \text{ nA}$.

Los espectros han sido medidos a 77 K sobre las zonas anteriormente mencionadas, donde se ha obtenido una pequeña variación entre ellos como se observa en la figura 5.16. La zona DH, presenta el pico X a 710 meV , de una forma más aguda y angosta que el pico de la zona BH, que tiene un pequeño desplazamiento a mayor energía y con mayor anchura. En la zona DLH se presenta un pico más cercano al nivel de Fermi (270 meV) con un pico a 560 meV y el pico X a 770 meV . Para los estados ocupados tenemos un pico a -450 meV para las tres zonas y

posiblemente un pequeño pico muy cercano al nivel del Fermi a -20meV. Esto concuerda con tendencia de la banda D en función de la periodicidad de la constante de red, discutida anteriormente.

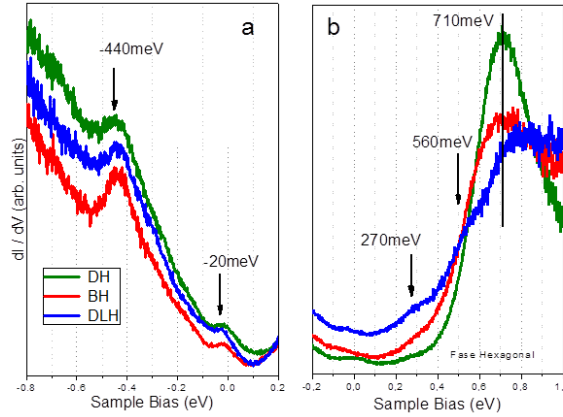


Figura 5.16: Espectroscopia de HP a 77 K: Espectros de STS tomados en las zonas de la Fig. 5.15a). a) Estados ocupados de la fase HP, con picos a -440meV y con posibles picos a -20meV para las tres zonas. b) Rango de los estados desocupados con pequeñas variaciones en el pico más representativo de la aleación para las tres zonas. Dos picos más aparecen en DLH.

5.5.2 Mapas dI / dV

La imagen de topografía de la fase HP se observa en la figura 5.17a, medida a 0.7eV. La distribución espacial de los estados electrónicos se observan en los mapas de conductancia de la figura 5.17 b,c,d, medidos a los valores de energía de los picos de la figura anterior. En los tres mapas las DLH presentan una clara diferencia con las otras dos zonas, mostrando una mayor LDOS que en el borde.

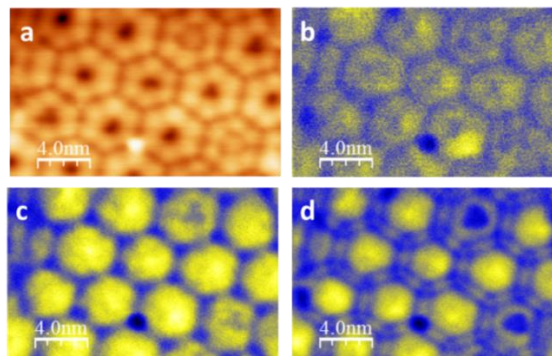


Figura 5.17: Imagen de STM con su mapa de conductancia: a) Imagen topográfica de HP b) c) d) Mapas de conductancia en torno a los picos obtenidos en las tres diferentes posiciones, tomados simultáneamente a la imagen de topografía en a). a) 700meV/300pA, b) -450meV, c) 550meV, d) 700meV.

El cambio de contraste en la línea de borde, nos enseña un cambio electrónico por la distancia entre los átomos de Gd, las cuales pueden tener distinta: estructura, estequiometría o las dos.

5.6 Bicapa de la Moiré GdAg₂

Al evaporar ligeramente por encima de 1ML de Gd con los mismos parámetros de evaporación (Ver sección 5.5.1) obtenemos las tres fases mencionadas anteriormente, además de islas con forma triangular que corresponden a la segunda capa (2ML) (Fig. 5.18).

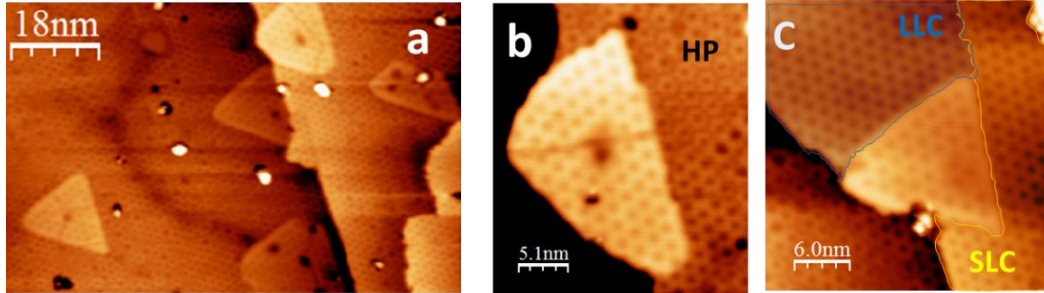


Figura 5.18: Imágenes de STM de la formación de la 2ML de la aleación GdAg₂: a) Tendencia triangular de la 2ML de la aleación GdAg₂ sobre la ML de ella misma. b) 2ML crecida sobre una estructura HP y la Moiré SLC y al borde del escalón. c) 2ML crecida entre la Moiré LLC y SLC.

Al parecer la 2ML de la aleación GdAg₂, no tiene una posición preferencial de crecimiento, es decir, puede crecer en el centro o en el borde de una terraza como se observa en la figura 5.18a. En el interior de las islas se observa el patrón de la Moiré, separados por línea de descommensuración y la formación de pequeñas áreas oscuras, llamadas HOLE.

Las medidas de STS, los espectros en la posición Dr y Br de la 2ML tienen la misma similitud. Así que para una mejor apreciación de los espectros, en la figura 5.19b-d; tenemos los sitios de medida de las zonas Dr_{2ML} y el Hole (Fig. 5.19a).

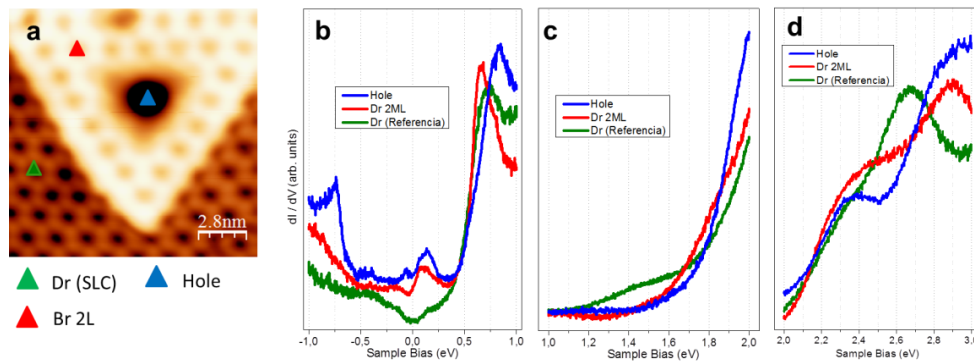


Figura 5.19: Medidas de STS sobre la 2ML de la aleación GdAg₂. a) Imagen de topografía de la segunda capa con forma triangular y la irregularidad de un Hole en su interior. b - d) Rango de energía entre -1 y 3eV. El espectro de referencia está sobre la posición Dr de la 1ML (color verde). Hay pico a -740meV en la zona Hole que no se encuentra en los demás espectros.

El espectro de color verde (referencia) está medido sobre la posición Dr de la Moiré SLC, con la misma forma y valor que los medidos anteriormente (Fig. 5.6). El espectro de color rojo y azul corresponde a las zonas Dr_{2ML} y Hole, respectivamente.

En los estados ocupados un pico agudo a -740meV se observa en la zona Hole, ausente en los otros dos espectros y cerca del nivel de Fermi un pico a -160meV y -60meV para Dr2ML y Hole, respectivamente. En los estados desocupados, un pico a 150meV para Dr2ML y Hole. El pico X (anteriormente mencionado) está desplazado a menos (650meV) y a más energía (825meV) con respecto al espectro de referencia para Dr_2ML y Hole, respectivamente. En la figura 5.19c, el pico a 1.4eV que tiene el espectro de referencia desaparece en los otros dos espectros. Se observa solo un posible pico a 1.85meV para la posición Dr_2ML. En el panel d, están los dos picos característicos en este rango de energía para las tres posiciones de medida. El primer pico es relativamente igual para los tres espectros (2.35meV) pero en el segundo pico, hay un cambio de energía (2.7eV) con respecto al espectro de referencia de 2.9eV y 2.95eV para Dr2ML y Hole, respectivamente.

En los mapas de conductancia (Fig. 5.20b,c), de la figura 5.20a, se observa un contraste de las tres estructuras (LLC, SLC y HP) en convivencia con la 2ML.

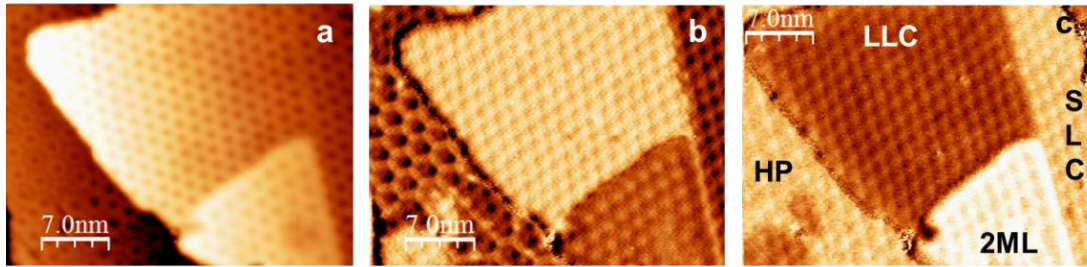


Figura 5.20: Imagen de topografía y mapas de conductancia de la 2ML: Coexistencia entre las diferentes estructuras encontradas. a) Imagen de topografía. b) c) Mapas de conductancia de a) donde se pueden observar las tres estructuras en convivencia con la 2ML. a) b) $710\text{meV}/200\text{pA}$, c) $150\text{meV}/380\text{pA}$.

Conclusiones

Los datos experimentales y teóricos en este capítulo demuestran que el efecto de relajación en *in-plane* y *out-of-plane* juega un papel crucial en las propiedades electrónicas y magnéticas de la ML GdAg_2 sobre la $\text{Ag}(111)$. La formación del patrón de Moiré esta generada por la secuencia de apilamiento de los átomos de Gd de la aleación causando una espacio-dependencia entre la distancia de la ML con respecto al sustrato. En consecuencia, hay una textura en las propiedades electrónicas y magnéticas del patrón de la Moiré.

Se observa que el estrés *in-plane* crea dos superestructuras, que tienen un cambio prácticamente lineal de la densidad de estado (pico X). La relación encontrada entre las propiedades físicas, químicas y la relajación geométrica tiene una validez general en muchos de los sistemas con interacciones débiles donde se forman frecuentemente los patrones de Moiré. Por lo tanto puede ser una manera relevante para aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Bibliografía

- H. Conley, B. W. (2013). Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano letters* 13 (8), 3626.
- H. Peelaers, C. V. (2012). Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂. *Physical Review B* 86, 241401 (R).
- Kl. Hermann. (2012). Periodic overlayers and moire patterns: theoretical studies of geometric properties. *Journal of Physics: Condensed Matter* 24, 314210.
- L. Fernandez, M. B. (2014). Co Nanodot Arrays Grown on a GdAu₂ Template: Substrate/Nanodot Antiferromagnetic Coupling. *Nano Letter* 14, 2977.
- L. Vitali, M. R. (2000). Rotational epitaxial of a "soft" metal overlayer on Si. *Surface Science* 452, L281.
- L. Vitali, P. W. (2003). Inter and intraband inelastic scattering of hot surface state electrons at the Ag(111) surface . *Surface Science* 523, L47.
- M. Ormaza, L. F.-R. (2016). High Temperature Ferromagnetismo in a GdAg₂ Monolayer. *Nano letter* .
- P. Sutter, J. S. (2009). Graphene on Pt (111): Growth and Substrate Interaction . *Physical Review B* 80, 245411.
- R. Paniago, R. M. (1995). Temperature dependence os Shockley-type surface energy band on Cu(111), Ag(111) and Au(111). *Surface Science* 336, 113.

Capítulo 6

6- Sistema GdAu₂

En este capítulo, se presentan las propiedades estructurales y electrónicas del sistema GdAu₂/Au(111) medidas con el microscopio de efecto túnel. En función de la cobertura del Gd y la temperatura de la muestra, se forman dos fases anteriormente llamadas trigones y Moiré. Los resultados experimentales de la Moiré son soportados por cálculos teóricos que predicen un relajamiento atómico de su estructura y un pandeo de la superficie de soporte en función de la posición de los átomos de gadolinio.

6.1 Propiedades estructurales del sistema GdAu₂

En este apartado se presentan las estructuras que se forman en la superficie del Au(111) como consecuencia de la evaporación de átomos de gadolinio. El diagrama de fase de la figura 6.1 resume estas estructuras en función del recubrimiento del gadolinio y de la temperatura de la muestra durante la deposición. La superficie limpia del cristal de Au (111) presenta en su superficie una reconstrucción llamada *Herringbone* (HB) donde los átomos de la superficie se encuentran periódicamente en posición FCC o HCP inducido por la formación de la superficie. La HB se crea como reducción del estrés superficial de $\approx 4.55\%$ en la superficie con respecto al volumen. Al evaporar átomos de Gd, esta reconstrucción se modifica en función de la temperatura de la muestra y de la cobertura, como se ve resumido en el diagrama de fases de la figura 6.1.

Depositando aproximadamente 0.1 monocapa (MonoLayer, ML) de Gd a temperatura ambiente, se observa la tendencia de los átomos de ubicarse en los codos de la HB (Fig. 6.1a), formando clústeres periódicamente distribuidos en analogía a lo observado en otros metales y materiales orgánicos (T. Allmers, 2009) (L. Liu, 2013). Con el aumento paulatino de la cobertura de Gd (Fig. 6.1b), se van formando islas de Gd que aumentan gradualmente su tamaño (Fig. 6.1c).

Al variar la temperatura se obtiene inicialmente una deformación de la HB, que empieza a reestructurarse ya que sus líneas de dislocación (LDs) empiezan a sufrir una distorsión, unas se tornan rectas y otras siguen su forma original en zigzag, como ya se ha observado anteriormente (M. Corso L. F., 2010) (Fig. 6.1e), hasta la formación de una red de triángulos ondulados llamados trigones (W.Ling, 2006) (M. Corso L. F., 2010) (Fig. 6.1f), y a coberturas más altas formando el patrón de la Moiré (Fig. 6.1g, h).

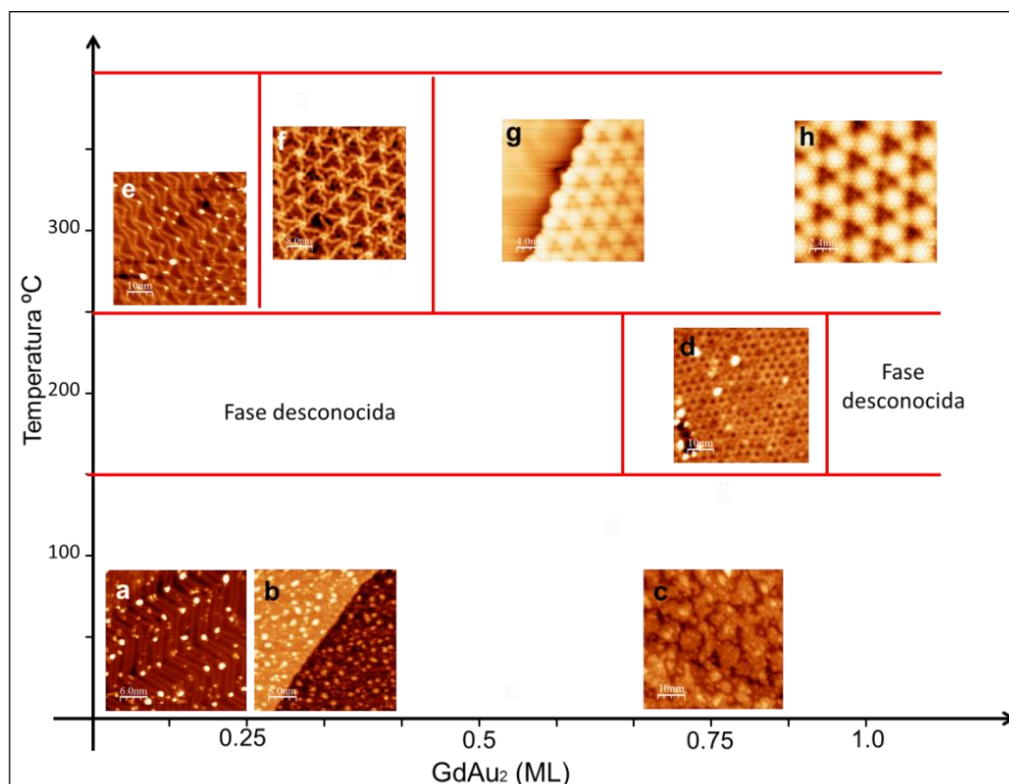


Figura 6.1: Diagrama de fase de la aleación GdAu₂: Imágenes de STM de las diferentes fases de la superficie del Au (111) en función de la temperatura y la cobertura de la muestra con Gd. a) HB con una cobertura de ≈ 0.1 ML de Gd. b) Superficie de la muestra con ≈ 0.3 ML de Gd. c) Clúster de Gd que se forman al evaporar casi un 0.75ML. d) Moiré no muy bien formada. e) Deformación de la HB al aplicar temperatura y al evaporar átomos de Gd. f) Formación de los triángulos. g) Formación de la Moiré coexistiendo con la fase de los triángulos. h) Patrón de la Moiré GdAu₂.

6.2 Bajas deposiciones de Gd

Determinar la cantidad total de átomos de Gd que se depositan sobre la muestra a elevadas temperatura ($\approx 300^\circ\text{C}$) y bajas coberturas ($< \approx 0.4$ ML) es complejo debido a que los átomos de Gd se incorporan en el volumen. Sin embargo, si se puede estimar la cantidad de átomos de Gd en la superficie. Algunas imágenes de STM evidencian la presencia de Gd integrados en las LDs, como se verá más adelante. En la Figura 6.2a, se ven puntos y clústeres brillantes sobre las LDs, que representan átomos y nodos de Gd respectivamente, siendo posible una estimación de la cantidad de átomos que se encuentran en la superficie.

En la figura 6.2b se observa la modificación de la HB con una incorporación de aproximadamente un 1% de Gd sobre la muestra, y a una temperatura de unos 350°C . Este proceso de modificación de la HB ya se ha visto en trabajos anteriores (M. Corso L. F., 2010) (Ormaza, 2013), donde una de las LDs se ensanchan formando una red triangular que tiende a unirse a las otras LDs que se tornan rectas (círculo rojo en la Fig. 6.2b). Esta nueva configuración de la HB tiene una celda unidad de $(70 \times 100) \pm 5 \text{ \AA}^2$ (representada por el rectángulo negro sobre la Fig. 6.2a) siendo más pequeña que la celda unidad de la HB $((68 \times 231) \text{ \AA}^2)$.

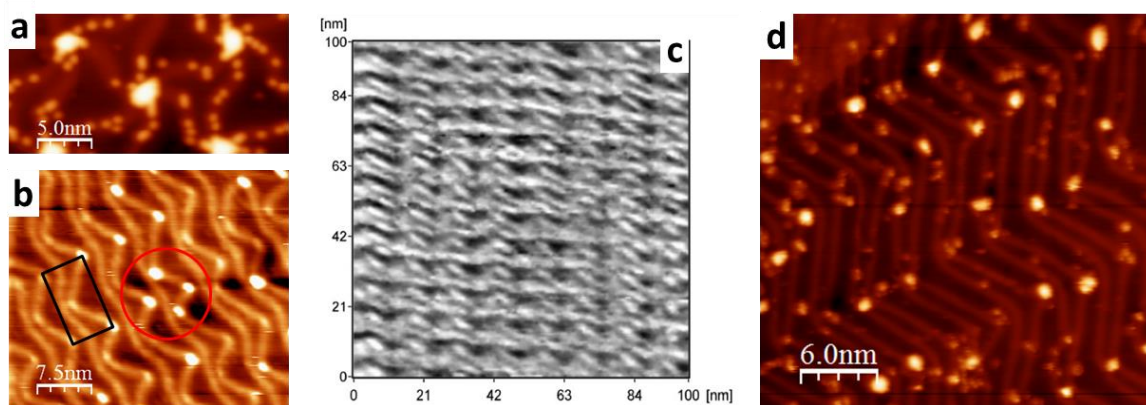


Figura 6.2: Deformación y no deformación de la HB. a) Posición de los átomos de Gd sobre las LDs. b) Átomos de Gd en los “codos” de la HB. En el círculo rojo se observa la aproximación de las LDs a otras que están las casi rectas. c) Imagen de STM de la HB medida a 227°C. (Imagen tomada de (P. Kowalczyk, 2007)). d) Evaporación del 1% de Gd en la superficie del Au(111) a temperatura ambiente.. a)-3V/200pA b) -2eV/300pA. b)1eV/300pA.

La misma forma triangular fue obtenida por Kowalczyk et al., que obtuvieron imágenes a altas temperaturas de una muestra de oro-mica por medio de un STM a alta temperatura (High Temperature - STM) en UHV. A la temperatura a unos 230°C, después de haber sido calentada por varias horas, la HB presentaba LDs dobladas y otras LDs rectas formando triángulos que cubre por completo la superficie de la muestra (Fig. 6.2c). Sin embargo, estos movimientos que se generan en la HB lo explicaron en términos del cambio de tensión en la superficie, que posiblemente surgen como resultado del estrés entre la interfase oro-mica. Cambios de la HB también fue reportado en otros experimentos para temperaturas ligeramente más altas sobre un cristal limpio de Au(111) (G.M. Watson, 1995) (K.G. Huang, 1990).

En conclusión, la modificación de la HB no está dada inicialmente por la evaporación de los átomos de Gd sobre la muestra, contrariamente a lo descrito por M. Corso et al., si no, por la temperatura. Al evaporar pocos átomos de Gd sobre la muestra a elevada temperatura, éstos tienen la preferencia de asociarse en los vértices de las LDs que ya tienen la forma triangular. Al terminar la evaporación y dejarla enfriar, los átomos de Gd actúan como punto de anclaje que no dejan retornar la HB a su forma inicial, dando lugar a la forma que presenta la HB en la figura 6.2b. Esta conclusión se confirma al evaporar aproximadamente un 1% de Gd sobre la muestra de Au(111) y a temperatura ambiente, donde no se obtiene deformación en la HB (Fig. 6.2d).

Al aumentar la cobertura de la muestra hasta $\approx 4\%$ de Gd a una temperatura relativamente alta ($\approx 300^\circ\text{C}$), se observa una red periódica de puntos brillantes conectados con líneas onduladas que forman triángulos denominados trigones (Tgs) (Fig. 6.3a). Además, el círculo de color azul muestra la forma de desplazamiento de las DLs triangular hacia las rectas. Así que, el nodo de un Trigón (Tg) está formado por la unión de seis triángulos energéticamente más estables (W.Ling, 2006), con una periodicidad promedio de $95 \pm 2 \text{ \AA}$ (línea verde). Una red

periódica similar fue encontrada en el Pt(111) con un vapor saturado de Pt o por calentamiento por encima de los 1000°C.

En la estructura de la figura 6.3b se observan triángulos separados por la LDs y unidos por un clúster o nodo donde la celda unidad está formada por un triángulo pequeño y uno grande como se observa en el cuadro de color negro. Algunos autores han identificado los triángulos grandes como áreas FCC y los más pequeños como HCP (W.Ling, 2006) (R. Pushpa, 2003).

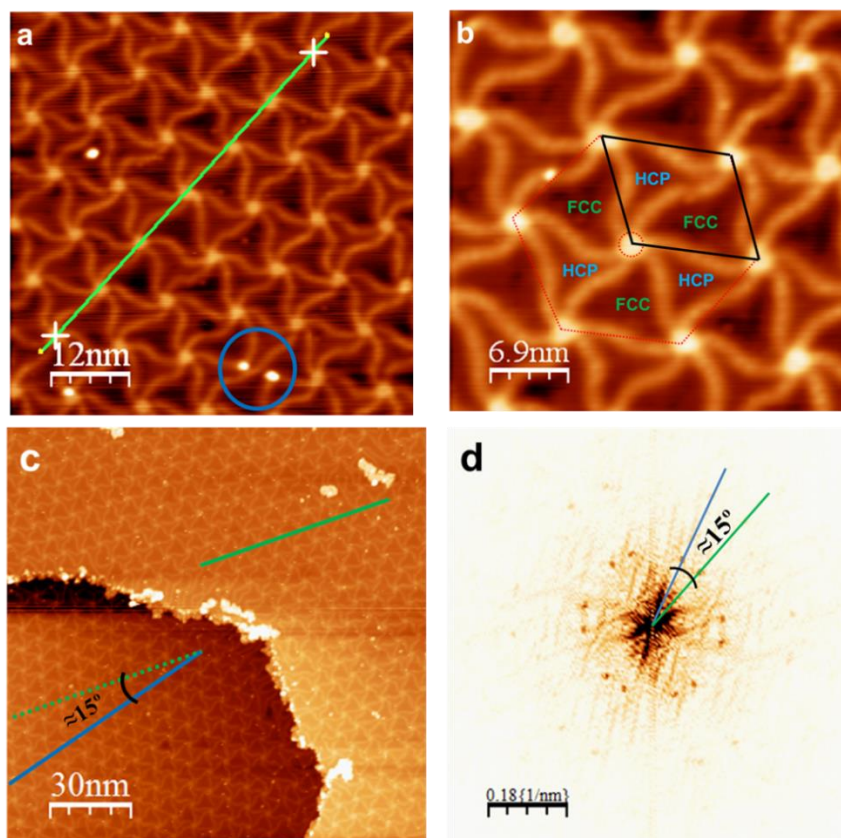


Figura 6.3: Red trigones: a) Formación en la superficie la estructura denominada trigones (Tgs). En el círculo azul se parecía el movimiento de las LDs. Periodicidad de los Tgs, ($\approx 95\text{\AA}$) a lo largo de la línea verde. c) Dos dominios de Tgs con una rotación $\approx 15^\circ$ que se ve reflejada en la FFT d). a) b) 1eV/300pA, c) – 1.5eV/200pA

En la figura 6.3c, se observan dos dominios de los Tg, con un ángulo de unos 15° , cuya diferencia estará determinada por el orden de apilamiento de las fases (HCP y FCC), ya que no es una rotación típica de una estructura de simetría seis. Esta disimilitud también se ve reflejada en la FFT donde se observa el mismo ángulo entre los dos dominios.

En la figura 6.4a, se observa el Tg, con los átomos de Gd que “decoran” de forma irregular las LDs. En la figura 6.4b que es el zoom del recuadro blanco de a), se ve claramente la resolución atómica del sustrato del oro (distancia interatómica 2.84\AA) con los posibles átomos de Gd que se aprecian en el contraste de la imagen alterando la altura de la línea azul.

Con la resolución de la imagen de STM de la figura 6.4c, se observa que en el nodo del Tg tiene un ángulo aproximado de 27° entre las líneas que forman los átomos de la aleación y los átomos del sustrato con una celda unidad de $5.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

Algunos de los nodos del Tg podrían ser puntos de crecimiento epitaxial del patrón de la Moiré GdAu₂, de manera que a medida que aumenta la cobertura de Gd se organizan de forma ordenada con ayuda de la temperatura (L. Fernandez M. I., 2016). En algunos casos el crecimiento epitaxial de algunos nodos formando el patrón de la Moiré van en direcciones opuestas formando uniones de dominios distintos creando en la Moiré como se explicara más adelante.

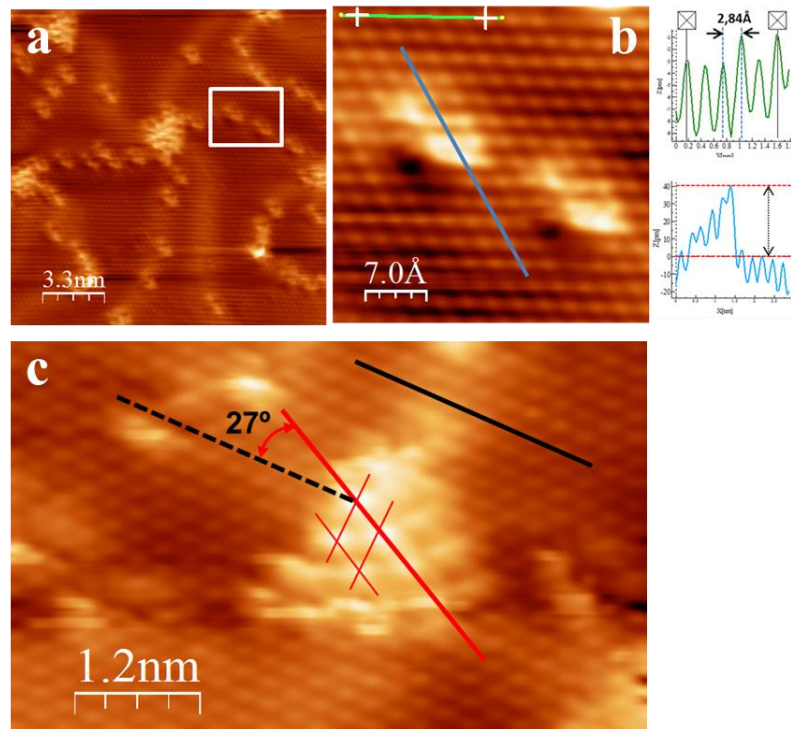


Figura 6.4: Estructura de los trigones: a) Trigón con los átomos de Gd que se posan sobre las líneas de dislocación. b) Zoom del recuadro blanco de a). Se observa resolución atómica. El contraste posiblemente son átomos de Gd que cambian la altura de la línea azul. c) Estructura atómica del nodo que forma un ángulo con respecto al sustrato de $\approx 27^\circ$, y una constante de red atómica de $5.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$. a) b) c) $-47 \text{ meV}/400 \text{ pA}$.

6.3 Propiedades estructurales del patrón de la Moiré

Al igual que en la aleación GdAg₂, el aumento en la deposición del Gd con una temperatura aproximada 300°C , forma un patrón de Moiré como se observa en la figura 6.5, con la diferencia que se observan tres zonas: una oscura de forma triangular y dos brillantes pero de diferente tamaño. Para efectos prácticos, vamos a llamar a la zona brillante grande BW (Big White), a la zona brillante pequeña SW (Small White) y a la zona oscura de forma triangular D (Dark) (Fig. 6.5b).

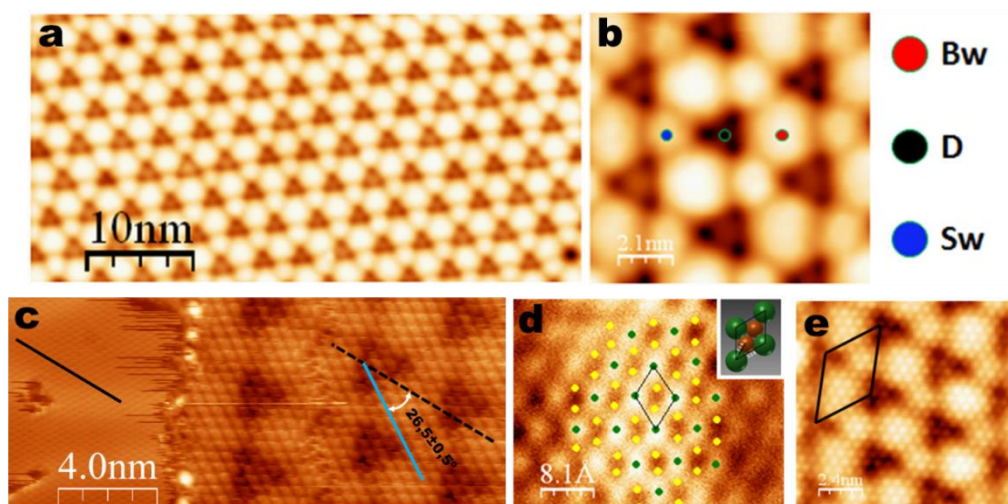


Figura 6.5 Estructura del patrón de la Moiré – GdAu₂: a) Imagen de la aleación GdAu₂. b) Nombre de las diferentes zonas que conforman la Moiré. c) Resolución atómica del sustrato (línea negra) y del patrón de la Moiré (línea azul). Se determina el ángulo a nivel atómico de la superficie del Au(111) con la superestructura. d) Resolución atómica de la Moiré, donde se ha marcado la celda unidad y la posición de los átomos de Gd (círculos verdes) y de oro (círculos amarillos) e) Constante de red de la superestructura representada por el cuadro de color negro. a) b) 1V/300pA, c) -0.47V/420pA d) -1.7V/250pA.

Para lograr identificar la relación entre la estructura del GdAu₂ y la superficie del Au (111), M. Corso et al., utilizaron la difracción de electrones de baja energía (Low-energy electron diffraction, LEED) con una muestra parcialmente cubierta por la Moiré. Observaron que la resolución atómica del Au(111) tiene: la misma orientación de la superestructura pero una rotación de 30° en su resolución atómica. La periodicidad de la celda unidad de la superestructura es cercana a los 12 átomos con respecto a los 13 átomos del sustrato de Au(111). (M. Corso L. F., 2010).

En nuestro caso, al lograr conseguir resolución atómica tanto del sustrato del Au (111) (línea negra) como en el patrón de la Moiré (línea azul), logramos medir un ángulo entre las dos resoluciones atómicas (Au(111) – Moiré) de $26.5 \pm 0.5^\circ$ (Fig. 6.5c). Esta pequeña diferencia de $\approx 4^\circ$ con respecto a la medida del LEED es importante ya que una pequeña rotación de la aleación con respecto al sustrato nos cambia por completo la distancia de la superestructura y por consiguiente sus propiedades estructurales.

Como se vio en el capítulo 4, Corso et al, lograron deducir por medio del XPS la relación 1:2 de la aleación Gd-Au y por medio de cálculos teóricos confirman la estequiometría GdAu₂(M. Corso L. F., 2010) (M. Corso M. V., 2010) . Siguiendo este modelo de la estructura, en la resolución atómica de la figura 6.5d se observan los átomos de Gd (círculos de color verde) y los círculos de color amarillos como la posición de los átomos de Au. La distancia de la constante de red atómica es de $d_{\text{Gd-Gd}} = 5.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (cuadrado de color negro) y la distancia de la superestructura es de $\sim 36.6 \text{ \AA}$ (Fig. 6.5e).

Sin embargo, uno de los problemas que nos encontramos en la literatura es la variabilidad de la constante de red de la Moiré. Se mencionan dos distancias diferentes de la celda unidad que son: $38 \pm 2 \text{ \AA}$, (M. Corso L. F., 2010), y $36 \pm 2 \text{ \AA}$ (Ormaza, 2013); con una distancia interatómica del Gd – Gd de $5.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$ y de 5.2 \AA , respectivamente. Pero entonces, ¿Cuál es la verdadera distancia de la constante de red de la Moiré y de la distancia interatómica del Gd – Gd? Para contestar a esta pregunta se analiza el patrón de la Moiré.

Se encontraron dos formas de crecimiento que se generan en la superficie del Au(111). La imagen de STM de la figura 6.6a)b), nos muestra la coexistencia de estas dos zonas en la misma muestra con una Moiré empotrada (Embedded Moiré, EM) y dos islas de Moiré (Island Moiré, IM). Esta diferencia de crecimiento podría ser la justificación de las discrepancias en la contante de red.

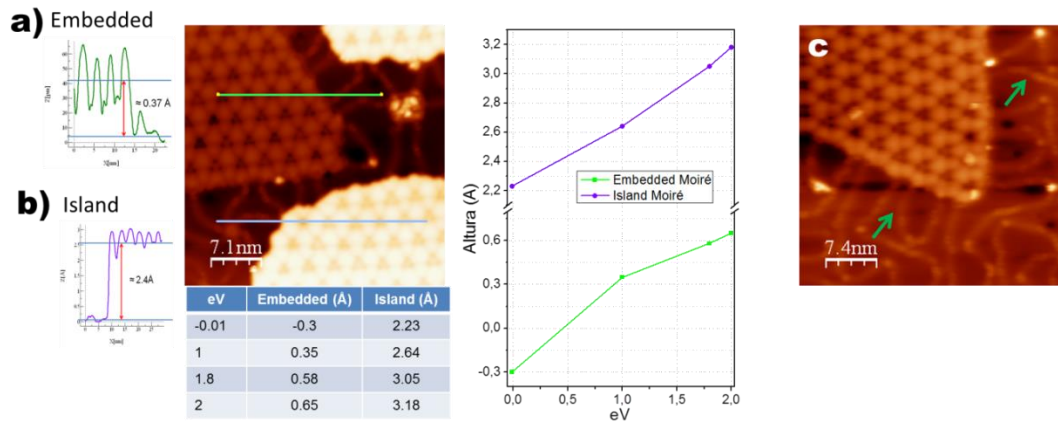


Figura 6.6: Imagen de las dos estructuras (EM, IM) de la Moiré con diferentes alturas en función del voltaje. Imagen de STM de la Moiré que coexiste con los trigones. (1V/300pA). Gráfica y tabla de la diferencia de altura en función del voltaje. a) Estructura Embedded de la Moiré (EM). b) Estructura Island de la Moiré (IM).

Continuando con el análisis, se comprobó con la gráfica de la figura 6.6 que las dos formas de crecimiento son en realidad la misma estructura, ya que tienen la misma relación topográfica con el voltaje (líneas casi paralelas entre las dos estructuras). Además, el análisis estadístico del promedio de la constante de red de las dos superestructuras (EM, IM) da como resultado una distancia similar de $37.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Con estos resultados se descarta la posibilidad de que estas dos formas de crecimiento sean dos superestructuras diferentes y que sea la justificación de la variabilidad de la distancia en la constante de red de la Moiré de los trabajos anteriores.

El crecimiento de la aleación sobre la superficie está dado por el movimiento de los átomos de Au gracias a la alta temperatura. Algunos átomos de Gd se alojaran sobre la superficie encontrando átomos de Au que se alearan. A su vez átomos de Gd se ubicaran en los huecos que han dejado átomos de Au y se alearan formando crecimiento EM y IM.

Aunque los Tg aparentan ser centros de nucleación es evidente que no todos crecen a la vez ya que de ser así, se observarían muchas islas de tamaño pequeño del patrón de la Moiré (N.

Khan, 2008), unas EM y otras IM. Lo que se observa en las diferentes imágenes de STM es que el Tg se deforma a medida que el patrón de la Moiré crece como se observa en la figura 6.6c. Cuando un solo Tg se reestructura por la evaporación de más Gd, este posiblemente crea un estrés de forma distinta que los demás Tg. Esta diferencia de estrés superficial genera que los átomos de Gd que se encuentran en las LDs posiblemente se difundan hacia la superestructura, creando que los LDs que antes conformaban el Tg se vuelvan rectas (flechas verdes de la Fig. 6.6c).

Al igual que en la aleación GdAg_2 , mostraremos que la capa bidimensional del GdAu_2 soportado por el $\text{Au}(111)$ tiene una configuración de apilamiento que conduce a una interfaz variable de acoplamiento. Esto crea sobre la capa de soporte un fuerte pandeo atómico local, que es la principal causa de texturización de las propiedades electrónicas con la periodicidad de la Moiré. La densidad de estados de la capa de la aleación se modifica induciendo una apertura local de un gap de energía al nivel de Fermi, y un cambio de carácter orbital en los estados desocupados. El comportamiento estructural de la aleación y la interpretación de las medidas de espectroscopia serán respaldados por cálculos teóricos (DFT, Density Functional Theory).

La aparente secuencia de mínimos y máximos en la imagen de topográfica de la aleación refleja la variación geométrica de los átomos con respecto a la superficie del $\text{Au}(111)$. La estructura de la aleación, su configuración de adsorción y su comportamiento electrónico con la interface ha sido calculada usando el DFT-U que incluye el acoplamiento spin – orbital con una corrección Hubbard U de los estados f del Gd. (Cálculos realizados en Trieste). Siguiendo previos trabajos, para mantener una simulación manejable con DFT, en el modelo del sistema $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$ se consideran tres diferentes registros de apilamiento de la aleación con el sustrato de soporte. Estos modelos proveen una representación casi real de las regiones específicas de la superred, donde un átomo de Gd esta sobre un átomo de Au (llamado TOP) y con una alta simetría entre los sitios (hollow) hcp/fcc de la superficie del Au (llamados HCP y FCC, respectivamente)

La diferencia entre la distancia vertical de la interfaz entre la configuración FCC y HCP son más bajas que 0.01\AA . Teniendo en cuenta este cálculo, en la figura 6.7 solo se observa la estructura de la interfaz geométrica FCC comparada con la TOP. Este resultado obtenido por la relajación coordinada de las tres estructuras más externas, predicen un cálculo promedio de la distancia vertical entre los átomos de oro en la capa de la aleación GdAu_2 con los de la superficie con una distancia de 3.0\AA (TOP) y 2.5\AA (FCC y HCP). Adicionalmente, en la región de la superred donde los átomos de Gd esta sobre los átomos de Au del sustrato, sufren una significativo pandeo (buckling) y una deformación de la interfaz. En esta configuración, el átomo de Gd se desplaza hacia adentro con respecto al átomo de Au de la aleación a una distancia de 0.9\AA . En consecuencia, con este empuje los átomos de Au de la sobrecapa se desplazan hacia el volumen a 0.6\AA . En su lugar, en la configuración FCC la distorsión estructural es casi imperceptible y la capa de la aleación GdAu_2 es prácticamente plana siendo los átomos de Gd un poco más altos que los átomos de Au por 0.2\AA (Fig. 6.7).

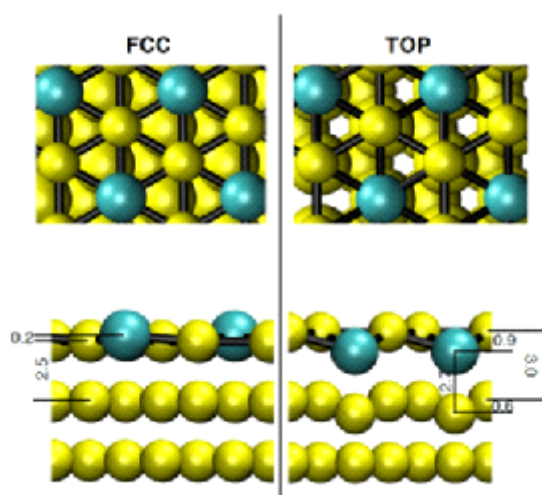


Figura 6.7: Caracterización estructural del $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$: Los átomos de Gd y Au están representados por los colores verdes y amarillos, respectivamente. Solo las dos capas más externas de la superficie del Au(111) son mostradas. Con la distancia vertical (Å) que caracteriza la distorsión de la interfaz.

El desplazamiento hacia dentro de los átomos de Gd y los de Au de la superficie de soporte sugiere que la posición TOP corresponde a las áreas Dark en las imágenes de topografía (Fig. 6.5b) en analogía a la aleación GdAg_2/Ag y las áreas Bw y Sw serán las posiciones HCP y FCC o viceversa. Esto será corroborado más adelante en la caracterización espectroscópica de la estructura de la Moiré. Las dos posiciones hollow son muy similares topográficamente y espectroscópicamente, y no permite una clara identificación en la imagen de STM.

La relajación atómica de la estructura en la región Dark está reflejada con los cálculos de DFT en la energía de la interfaz donde predice ser mayor (i.e. favorable) en las regiones hollow que en las región TOP (-0.087, -0.097, -0.096 eV/Å para TOP, FCC y HCP, respectivamente). En las imágenes anteriores de islas de GdAu_2 sobre el Au(111), corroboran esta predicción teórica. Es decir, los bordes de estas islas están siempre formados por las configuraciones hollow y nunca por la configuración TOP (áreas Dark).

En el crecimiento epitaxial de la aleación también se observan pequeñas rotaciones que pueden ir de 2° a 6° . Para la imagen de la figura 6.8a), se traza una línea recta de color rojo que pasa por las zonas Dark y se observa una pequeña desviación de 2° (representada por la línea azul). La imagen se divide en dos zonas donde empieza el giro de la Moiré, esto con el fin de encontrar el promedio de la constante de la red de cada zona. En el caso de esta imagen, la zona I y zona II es de 36.2 Å y 37.6 Å, respectivamente. Se puede concluir que pequeños giros epitaxiales distorsionan la periodicidad de la Moiré y por consiguiente el cambio en la constante de red de la superestructura.

Con la resolución atómica del patrón de la Moiré (Fig. 6.8b) se observa la disposición atómica del Gd con respecto al sustrato creando en la zona Dark diferentes configuración. Encontramos hasta cinco formas de posición de los átomos (Fig. 6.8c-f), de las cuales cuatro

tienen un aspecto triangular y una circular. Esta variación en Dark podría ser la causa de las pequeñas rotaciones.

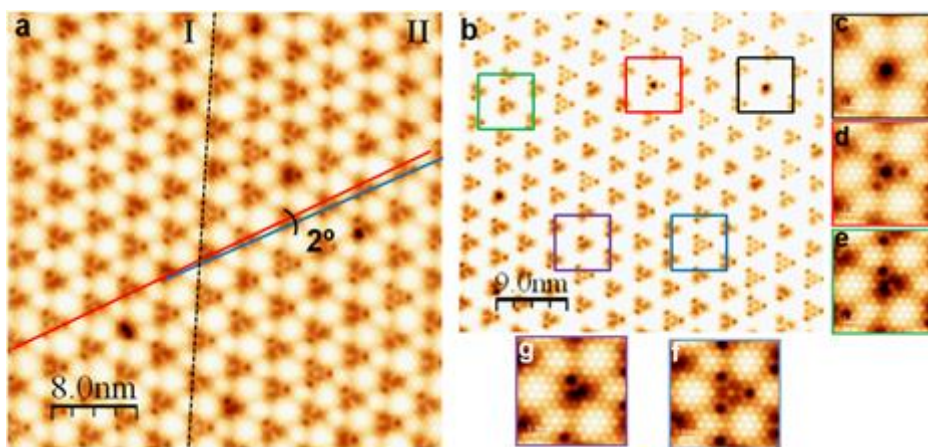
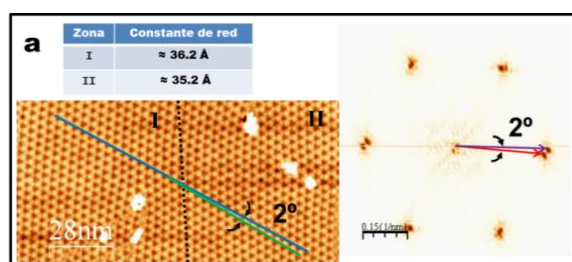


Figura 6.8: Imagen de STM de la superestructura con resolución atómica. a) Trazando una línea recta (roja) sobre las zonas D, presenta una rotación de 2° al pasar por el área I a el área II. b) Imagen con resolución atómica de a), donde se puede apreciar las diferentes configuraciones de las zonas Dark de la Moiré. c - g) Zoom de las zonas D, donde se alcanzan apreciar hasta cinco formas de posición de los átomos de Gd. a) – g) 3.5eV / 2nA

En la figura 6.9a, la imagen de STM de la Moiré muestra la zona I y la zona II con una variación en la constante de red de $\approx 36.27 \text{ \AA}$ y $\approx 35.2 \text{ \AA}$, respectivamente con una rotación de 2° . Con la transformada de Fourier (FFT) en las imágenes de STM se puede determinar la rotación y periodicidad, ya que presenta los vectores en el espacio recíproco de la estructura. Realizando la FFT por medio de un programa de resolución de imagen (WSxM), se puede comprobar el ángulo de rotación epitaxial y la variación de la constante de red, representada por la diferencia de distancia entre la flecha roja y violeta. En la imagen de la Moiré se tiene de la figura 6.8b, se tienen dos ángulos, 6° y 3° . La débil interacción de la Moiré con respecto al sustrato, crea diferentes ángulos que pueden coexistir muy cerca uno del otro. Este caso en particular, con las líneas de borde (líneas negras punteadas) ha dividido la imagen de STM en tres zonas. Prácticamente, en la zona I y la zona III tienen la misma constante de red de aproximadamente 36.1 \AA y 36.3 \AA , respectivamente. Para la zona II es de aproximadamente 35.5 \AA . Con la FFT, encontramos una diferencia de la constante de red representada por la línea roja y la línea violeta con un ángulo predominante de 3° .



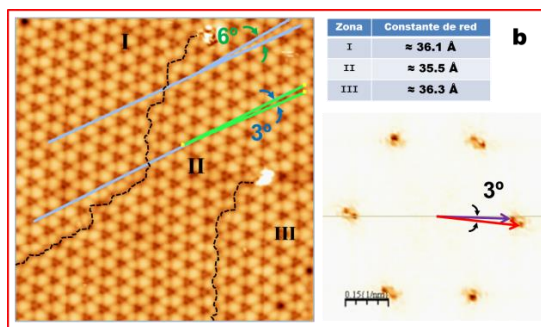


Figura 6.9: Ángulos de rotación de la superestructura con su respectiva FFT.: a) En la imagen de STM con un ángulo de rotación de 2° entre la zona I y II. Diferencia de la constante como se puede observar en la tabla. Con la FFT, ángulo de 2° y la variabilidad de la constante de red por la diferencia de distancia entre la flecha roja y violeta. b.) Coexisten de tres ángulos y por consiguiente la variación de la constante de red. En la tabla, constante de red en las tres zonas. En la FFT, 3° predomina en la imagen con la variación en la constante de red (flecha roja y violeta). a) b) 1eV/300pA

A pesar de tener la misma distancia interatómica los metales nobles de Au y Ag en la dirección (111), hay una variación de las propiedades estructural al formar el patrón de Moiré con la evaporación de los átomos de Gd. No se observa EM en la aleación GdAg₂ y el tamaño en la constante de red de las superestructura son diferentes, es decir, la estructura SLC y LLC de la aleación GdAg₂, no coinciden la del GdAu₂ (≈ 32 , ≈ 34 y ≈ 37 Å, respectivamente). En las imágenes de STM de los dos patrones de la Moiré se observan la alternancia de zonas oscuras y brillantes con la diferencia de tamaño en las zonas brillantes de la aleación GdAu₂ con diferentes configuraciones en las zonas Dark. Para el GdAg₂ un cambio en la constante de red atómica es observado, creando dos estructuras separadas por una línea de borde con un ángulo de inclinación entre ellas de 8° . Pequeños cambios en la constante de red de la superestructura están dados por las pequeñas rotaciones (entre 2 y 6°) que no influyen en un cambio en la DOS como se ver más adelante.

6.4 Estructura electrónica: DOS (Estados ocupados y desocupados)

En esta sección hemos realizado medidas de STS de la LDOS de los estados ocupados y desocupados del patrón de la Moiré (GdAu₂). Los estados ocupados han sido reportados por medio de fotoemisión (estado del arte), mostrando estados por debajo de los -2 eV y los pertenecientes al volumen, pero no se han reportado con resolución espacial. Los estados desocupados de la Moiré no han sido reportados hasta el momento.

En analogía con la aleación de GdAg₂, la estructura electrónica Dark difiere de Bw y Sw, conllevando a una modulación periódica estructural y electrónica que dependerá de la interacción del átomo de Gd con respecto al sustrato.

A partir de las medidas de STS que se muestran en la siguiente sección, se relaciona la estructura local y sus propiedades electrónicas a escala nano-métrica de los estados ocupado y desocupados de estas estructuras (Tg – Moiré).

6.5 Densidades de estado

Las medidas de STS sobre la aleación se han realizado a la temperatura de 1K, con una espectroscopia de puntos equidistantes siguiendo la línea verde y azul de la figura 6.10, en distintos rangos de energía para incluir los estados ocupados y desocupados. Estas líneas atraviesan las tres posiciones que conforman la Moiré (D, Bw, Sw) así como la zona de los trigones.

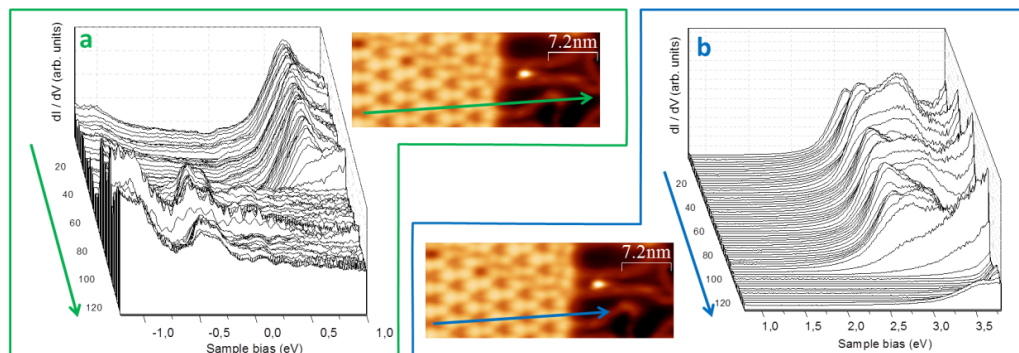


Figura 6.10: Densidad de estado atravesando las tres zonas del patrón de la Moiré en la imagen de STM: a) LDOS en un rango de energía de -1.2eV a 1.0eV, sobre la línea de color verde. En la aleación se puede identificar un pico aproximadamente a 700meV que desaparece en la zona de los Tgs. b) LDOS en un rango de 0.8eV a 3.8eV, sobre la línea de color azul. Se logran identificar dos picos que desaparecen en la zona de los trigones. Estos espectros varían en forma e intensidad. a) b) 1eV/-250pA.

La gráfica tridimensional de la espectroscopia local de la figura 6.10 está dividida en dos rangos de energía que permite una mejor visualización de los espectros. En el primer rango (Fig. 6.10a), el estado de superficie del Au(111) en la zona del trigón se observa a una energía aproximada de -500meV que desaparece sobre el patrón de la Moiré. En los estados desocupados no se observan picos. En la zona del patrón de la Moiré, se observa un pico a 700meV, como el observado en la aleación GdAg₂. Es fácil de identificar por su intensidad y por su forma aguda y los llamaremos pico X. A energía más altas (Fig. 6.9b), se identifican dos picos que desaparecen en la zona de los trigones y que varían en intensidad y forma cuando cruzan por la zona Dark, Bw y Sw.

La diferencia de la densidad de estados en las tres zonas Bw, Sw y D se observan en los espectros (rojo, azul y negro, respectivamente) de la figura 6.11, en un amplio rango de energía (-1.0 a 3.5eV). Los espectros de color rojo y azul, que son las zonas Bw y Sw, respectivamente, son prácticamente iguales en los dos primeros rangos de energía (Fig. 6.11a,b)). Sin embargo, un ligero cambio de intensidad entre ellos se muestra solo en el último rango de energía (Fig. 6.11c). Por lo tanto, hablaremos de la posición W, cuando nos queramos referir a Bw o Sw.

Para los estados ocupados de esta estructura (Fig. 6.11a) no alcanzamos a apreciar ningún estado, pero sí se observa una diferencia de intensidad y forma entre las posiciones W y la D, con una pequeña depresión al nivel de Fermi posiblemente por un artefacto de la punta.

En la zona Dark (configuración TOP) la densidad de estados desaparece cerca del nivel de Fermi sobre un rango de energía aproximadamente de 0.5eV (rango de energía entre las flechas verdes (Fig. 6.11a)). Este gap de energía solo se observa en la configuración TOP mientras que en la región W (configuración hollow) se ven una finita densidad de estados al nivel de Fermi. Para la zona Dark en el panel b, el pico X es más ancho que en las zonas W, ya que posiblemente es un pico doble por la convolución de estados. Estas diferencias sugieren que aunque estas estructuras son similares en energía tienen diferente naturaleza electrónica. Esto será confirmado más adelante con la aportación de cálculos teórico.

Para W tenemos un pico angosto y agudo a unos 690meV. A energías altas tenemos picos a 2.65eV y 3.25eV para la zona Dark y con un ligero cambio de 100meV para el primer pico de las zonas W (Fig. 6.11c).

Los espectros son iguales para las dos formas de crecimiento del patrón de la Moiré GdAu₂, la EM y la IM lo que confirman que son la misma estructura.

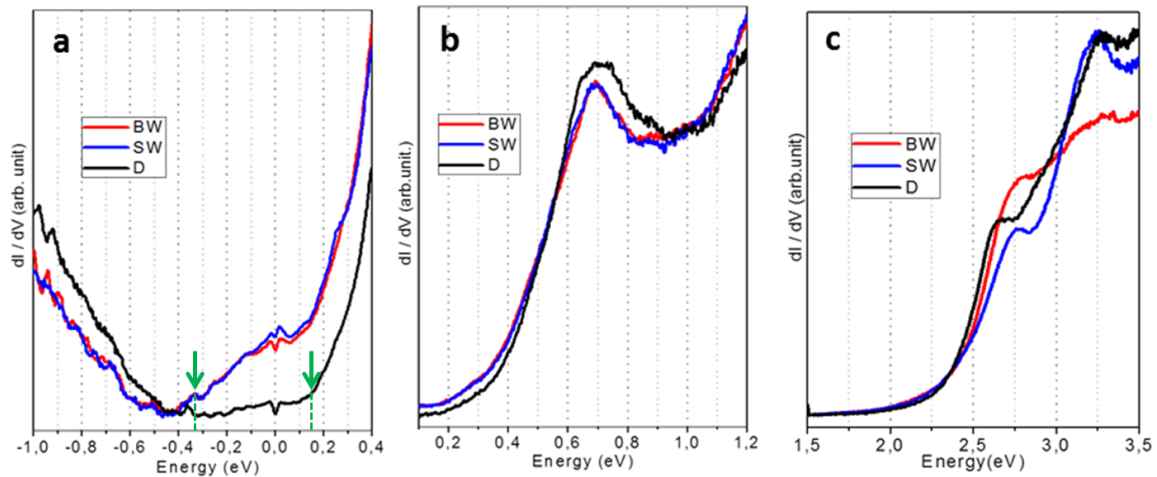


Figura 6.11: Espectros de STS sobre la tres posiciones del patrón de la Moiré GdAu₂: a) De -1 a 0.4eV, se aprecia una diferencia de intensidad entre la zona D y Bw, SW. Hay una pequeña depresión al nivel de Fermi, posiblemente por un artefacto de la punta, con un gap de energía en Dark alrededor del nivel de Fermi. b) De 0.1 a 1.2 eV, tenemos el pico X a 700meV para la zona Bw y Sw. Para la zona D, es un pico ancho, posiblemente un doble pico a 660meV y 740meV. c) Para un rango de energía entre 1.5eV a 3.5eV, tenemos dos picos para la tres zonas. Hay un pequeño cambio de energía para la zona Dark.

Con el fin de proporcionar información sobre la medida local de la densidad de estados de la aleación y entender su dependencia de acoplamiento con el sustrato, la figura 6.12 muestra el cálculo total y la proyección de la densidad de estado (DOS y PDOS) para la configuración de interfaz FCC (panel a) y TOP (panel d). Además, se calculan sus componentes de la DOS en el punto Γ (Γ – DOS) de la zona de Brillouin. En el panel b y e, el área de color gris corresponde a la DOS, mientras que los colores amarillo, azul claro y rojo son el Au, Gd y Gd-f Γ -PDOS, respectivamente.

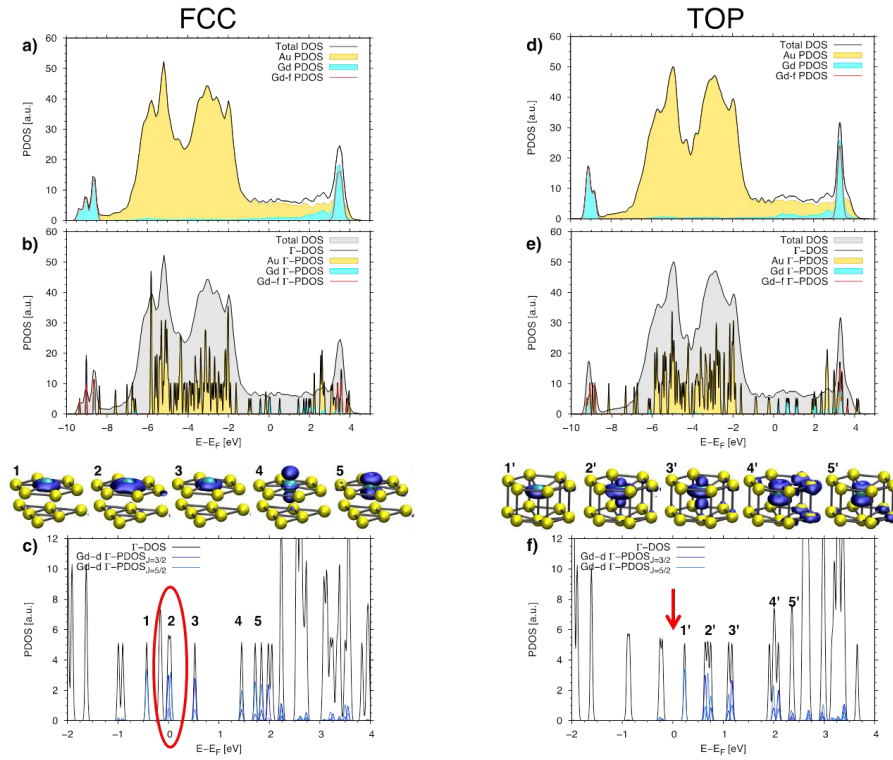


Figura 6.12: Cálculos DFT de la estructura electrónica del $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$ en la configuración FCC y TOP. a,d) Cálculo total y proyección de la densidad de estados (DOS y PDOS). b,e) Componentes de la DOS en el punto Γ de la zona de Brillouin (Γ -DOS). c,f) Orbitales y densidad de carga (dibujos en el recuadro) correspondientes a los estados llamados con números.

La más evidente diferencia de estos cálculos en la configuración FCC y TOP ocurren al nivel de Fermi, donde se abre un gap de aproximadamente 0.5 eV en TOP (flecha roja (Fig. 6.12f) y cero en FCC (elipse roja (Fig. 6.12c)). Estos datos concuerdan con los obtenidos mediante STS donde un gap es observado solo en Dark en el patrón de la Moiré el cual está asociado con la configuración TOP.

Se relaciona la apertura del gap y la diferencia de la estructura electrónica local de la aleación provocado por los átomos de Gd. Estos distorsionan de forma perpendicular (out-of-plane) el sustrato por la posición de adsorción (TOP y FCC). Para dar soporte a esta afirmación se calcula la estructura electrónica del GdAu_2 sin sustrato (free standing) tomando la misma distorsión de la estructura en la configuración TOP y FCC de los cálculos de $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$. Las correspondientes Γ -PDOS se observan en la figura 6.13, con una apertura del gap en la misma configuración TOP de aproximadamente 0.25 eV (flecha en panel d) mientras que el gap no está presente en FCC (flecha panel b). A pesar de que el tamaño del gap decrece por un factor dos, el gap persiste en TOP incluso en la ausencia del sustrato del Au(111).

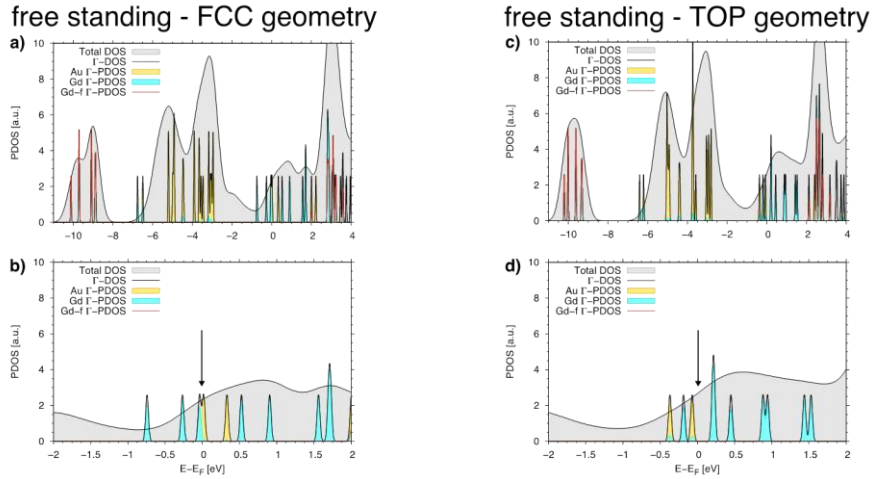


Figura 6.13: Efectos del pandeo sobre la estructura electrónica: Cálculos de la DOS y Γ -PDOS para la aleación GdAu_2 libre de sustrato con la distorsión estructural de FCC y TOP.

El mismo análisis demostró que el pandeo del Gd fuera del plano cambia la hibridación de los orbitales Gd-pd y Au-sp a energía cercana al nivel de Fermi. En la configuración FCC, los estados ocupados entre -1eV y el nivel de Fermi están “dominados” por los orbitales Gd-pd mientras que en los dos primeros estados vacíos son Au-p (Fig. 6.13b). La geometría de pandeo en TOP conduce a un orden diferente con carácter de estados electrónicos entre -0.5 y 0.5eV, formando orbitales de hibridación del Au-sp y Gd-pd (Fig. 6.13d).

6.5.1 Mapas dI / dV

La imagen de topografía y conductancia del patrón de la Moiré (EM – IM) con los trigones se observa en la figura 6.14a,b, respectivamente, medidos a -0.5eV. En el mapa de conductancia se observa la distribución espacial de los estados electrónicos con una clara diferencia entre las dos zonas (Moiré - Tg). A esta energía, se observa la densidad del estado de la superficie del Au(111) que está claramente localizado en uno de los triángulos de la celda unidad del Tg más que en el otro y que desaparece en la zona del patrón de la Moiré.

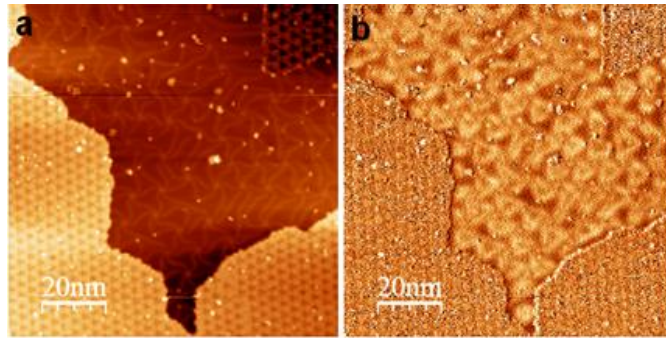


Figura 6.14: Comparación entre la DOS entre el trigón y la Moiré: a) Imagen de topografía donde coexiste el patrón de la Moiré (EM - IM) con los trigones. b) Mapa de conductancia del estado de superficie del Au, localizado en la zona de los trigones. a) b) -0.5meV/300pA

En la figura 6.15 vemos los mapas de conductancia del patrón de la Moiré tomados a las energías que corresponden a los picos de la Fig. 6.11. También se presenta el perfil de la topografía y del mapa dI/dV que se obtiene al trazar una línea (color verde y violeta, respectivamente) que pase por las tres zonas de la Moiré. Los perfiles sólo coinciden en un caso (2.8eV, Fig. 6.13b). En los otros dos hay un desfase, entre el perfil topográfico y el de conductancia, ya que en estos dos casos el pico de la LDOS está localizada en la zona D a 0.64eV y en la zona Sw a 3.2eV (Fig. 6.13a,c, respectivamente).

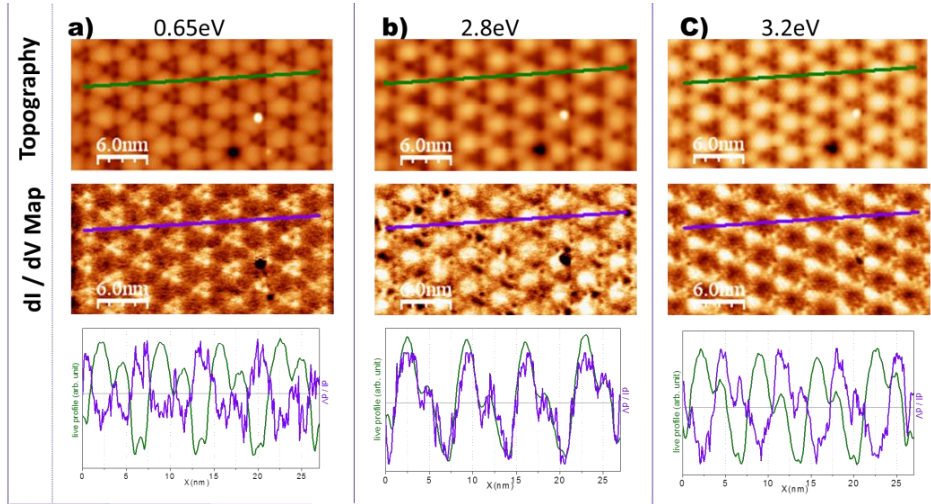


Figura 6.15: Mapas de conductancia con sus perfiles de altura e intensidad: El perfil topográfico está representado por la línea verde (altura), mientras que el perfil en dI/dV es de color violeta (intensidad). a) A 0.65eV la altura más baja en la zona D pero mayor intensidad. La zona Bw y Sw presentan la misma intensidad, pero una mayor altura en Bw que en Sw. b) A 2.8eV, el perfil de altura y de intensidad presentan la misma forma c) Para 3.2eV, hay una variación en la intensidad con la altura para las tres zonas. a) 0.65eV/450pA. b) 2.7eV/450pA. c) 3.2eV/600pA

Esto nos muestra que la densidad de electrones en el patrón de la Moiré varía periódicamente en función de una energía en particular debido a la posición de los átomos de la aleación con respecto del sustrato como se demostró anteriormente.

A diferencia de la aleación $GdAg_2$, en el $GdAu_2$ no se observan cambios en la constante de red atómica y por consiguiente no observan cambios en la estructura electrónica. En las imágenes de topografía y conductancia de la figura 6.16 los cambios en la conductancia acontecen en casos puntuales, por ejemplo en defectos, como se observa en el panel a de la zona D (círculo de color blanco) o en algunas zonas D de la Moiré como la que está encerrada en el círculo de color negro (panel b).

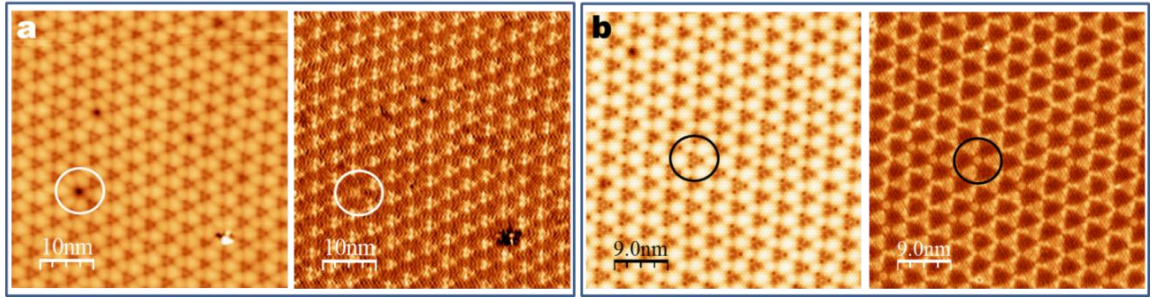


Figura 6.16: Imágenes de STM y mapas de conductancia: a) Imagen de topografía y mapa de conductancia medidos simultáneamente, donde solo se presentan variaciones en la LDOS para defectos puntuales, como se ve en el círculo de color blanco. b) Cambio de forma en la conductancia para una configuración en particular de la zona D, como se observa en el círculo negro. a) 0.7 eV/2 nA. b) 3.5 eV/1.5 pA.

Al medir la espectroscopia a 77 K en las tres zonas del patrón de la Moiré, obtenemos el mismo número de picos que al medir a 1 K, con pequeños cambios en los espectros en forma y en energía. Como se procedió anteriormente, la zona Bw y Sw presentan espectros prácticamente iguales, así que, como se observa en la figura 6.17, analizaremos los espectros de D y W. En los estados ocupados los espectros presentan casi la misma forma sin picos (Fig. 6.15a). A mayores energías, los espectros presentan dos picos con una diferencia en la intensidad y forma del espectro. El mayor cambio que se observa es en el pico X (Fig. 6.15b), donde se invierten las anchuras de los picos con respecto a las medidas a 1 K. Ahora, un pico más ancho se observa en las zonas W que en la zona D. Esto sugiere que aunque el comportamiento observado está casi a la misma energía, el carácter orbital es diferente en los dos casos debido a la configuración de apilamiento atómico. En referencia al trabajo de Wiesendanger para el Gd (Estado del arte), la posición de los picos en energía no presentan un gran cambio al variar la temperatura.

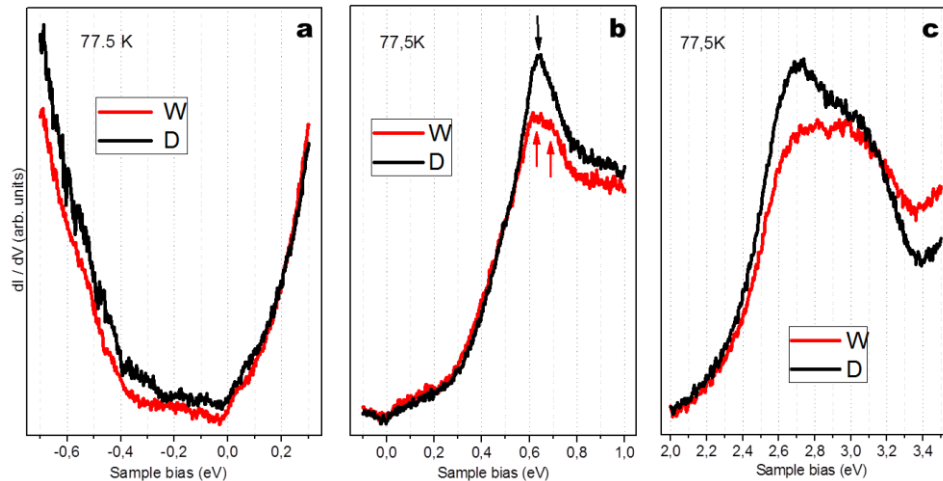


Figura 6.17: Medidas de STS sobre el patrón de la Moiré a 77.5 K: a) Se obtiene posiblemente pequeños picos a una energía de -0.1 eV, -0.18 eV para las dos zonas y un pico adicional a -0.3 eV. b) El pico característico de la aleación GdAu₂, cambia de forma y energía a esta temperatura. Para la zona Dark, tenemos un pico a 640 meV, 480 meV y 100 meV. Para la zona W un pico ancho, posiblemente un doble pico a 620 meV y 680 meV, y los otros dos picos a la misma energía que la zona Dark. c) Se obtiene un pico a una energía de 3.05 eV para las dos zonas y a 2.7 eV para Dark y a 2.77 eV para Bw.

6.6 Junción de dominios de la Moiré

Como se explicó anteriormente, el crecimiento epitaxial de algunos nodos del Tg en direcciones opuestas forman uniones con dominios distintos en la Moiré creando líneas de borde (Borde Line, BL). Estas BL siempre se unen en la configuración FCC. Como se mencionó anteriormente es la posición con una mayor relajación atómica que en TOP. En la imagen de la figura 6.18a,b se observa la imagen de topografía y el mapa de conductancia a un voltaje de 0.7eV. En el mapa de conductancia se observan las BL con una diferente intensidad, es decir un cambio en su estructura electrónica. En la aleación GdAg_2 la formación de líneas de borde está dada por el dominio de las estructuras SLC y LLC. Esto posiblemente es debido a que la $\text{Ag}(111)$ no presenta en la superficie reconstrucción.

Un análisis de espectroscopia local se observa en la figura 6.18f, donde los puntos de medida se encuentran en la figura 6.18c) que es el zoom del recuadro de color azul de b). Las imágenes muestran un posible desacoplo de los átomos, formando una especie de línea el cual cambia su topografía y espectroscopia.

En las medidas de espectroscopia, tenemos un espectro de referencia (color gris) que está sobre la zona D de la Moiré donde se observa el pico X. Este se observa como varía de forma en función del sitio de medida. Hay cambio en la posición de energía (espectro azul y verde) y un doble pico (espectro magenta y verde).

La figura 6.16d)e), son los mapas de conductancia de c), medidos a 0.4eV y a 1.0eV, respectivamente. En conclusión estas BL, son estructuras diferentes a la Moiré y posiblemente unas de las causantes de las rotaciones y cambios es la constante de red de la superestructura.

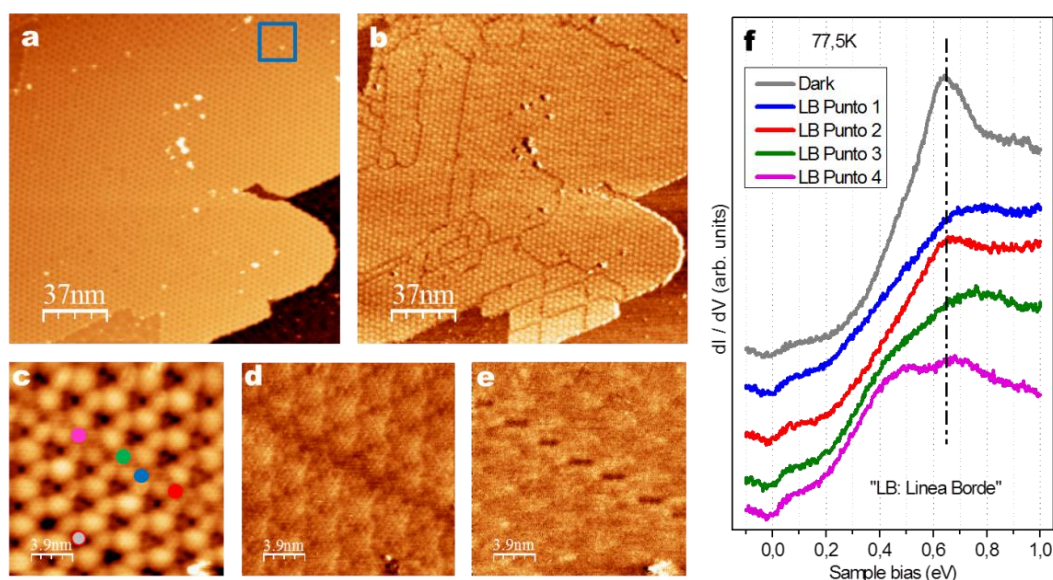


Figura 6.18: Mapas de conductancia y medidas de STS sobre las líneas de borde: a) Imagen de topografía de un área de 180nmx180nm, donde coexisten los trigones y la estructura del patrón de la Moiré. b) Mapa de conductancia de a), en el cual se observan las líneas de borde que se encuentran dentro de la Moiré con otro contraste. c) Zoom de recuadro azul que se encuentra en a). En esta imagen de STM se puede observar la línea d borde entre dominios. d) e) Mapas de conductancia de c). f) Medidas de espectroscopia sobre la LB de la imagen de c). a) 0.7eV / 200pA. c) 1.1/1.2nA.

En conclusión, la deposición del Gd sobre la superficie del Au(111) en función de la cobertura y a temperaturas mayores de 280°C crea diferentes estructuras periódicas y estables. A diferencia de la aleación GdAg₂, el crecimiento epitaxial puede ser EM o IM, sin cambios en sus propiedades estructurales o electrónicas. Además, se demostró que la configuración de apilamiento y la relajación estructural induce un considerable pandeo atómico en la monocapa de la aleación y en el sustrato de soporte Au(111), a pesar de su relativa débil interacción. Esta clara correlación entre la superestructura de la Moiré y su densidad de estados electrónicos ofrece una ventaja de una periodicidad estructural y electrónica a nanoescala. La variación de la constante de red de la superestructura está dada por pequeñas rotaciones (entre 2 a 6°), sin cambios en la DOS de la superestructura. Adicionalmente, a pesar de ser una capa metálica se observó una apertura de gap electrónico al nivel de Fermi en la configuración TOP. Con un reordenamiento de la hibridación de los estados de valencia del Gd y el Au, correspondiente a los desplazamientos de los átomos de Gd out-of-plane.

Bibliografía

- B. Fischer, J. B. (1997). Growth and surface alloying of Al on Au(111) at room temperature. *Surface Science* 389, 366 - 374.
- F. Rossel, P. B. (2008). Modified herringbone reconstruction on Au(111) induced by self-assembled Azure A islands. *Surface Science Letter* 602, L115-L117.
- F. Yin, R. P. (2006). Nanoscale surface recrystallization driven by localized electric field. *Physical Review B* 73, 073405.
- G.M. Watson, D. G. (1995). Faceting and reconstruction of stepped Au(111). *Physical Review B* 52, 12329.
- J.V. Barth, R. B. (1995). Adsorption, surface restructuring and alloy formation in the Na/Au(111) system. *Surface Science* 341, 62-91.
- K.G. Huang, D. G. (1990). Phase Behavior of the Au(111) Surface: Discommensuration and Kinks. *Physical Review Letters* 65, 3313.
- L. Fernández, M. C. (2010). Self-organized growth of high density magnetic Co nanodot arrays on a Moiré template. *Applied Physics Letters* 96, 013107.
- M. Corso, L. F. (2010). Au(111)-Based Nanotemplates by Gd Alloying. *ACS Nano* 4, 1603.
- M. Corso, M. V. (2010). Rare-Earth Surface Alloying: A New Phase for GdAu₂. *Physical Review Letters* 105, 016101.
- Ormaza, M. (2013). *Rare earth/Noble metal surface alloys*. San Sebastian: UPV / EHU.
- P. Kowalczyk, W. K. (2007). STM studies of the reconstructed Au(111) thin film at elevated temperatures. *Applied Surface Science*, 4715-4720.
- R. Pushpa, S. N. (2003). Reconstruction of Pt(111) and Domain Patterns on Close-Packed Metal Surfaces . *Physical Review B* 67, 205418.
- W.L. Ling, J. H. (2006). Herringbone and Triangular Patterns of Dislocations in Ag, Au and AgAu Alloy Films on Ru(0001). *Surface Science* 600, 1735.
- W.Ling, J. K. (2006). Herringbone and triangular patterns of dislocations in Ag, Au, and AgAu alloy films on Ru(0 0 0 1). *Surface Science* 600, 1735.

Capítulo 7

7- Resonancias de emisión de campo

En este capítulo, se muestra la espectroscopia del campo de emisión de resonancia también llamado imagen de estado. Estos se han medido en las aleaciones de $\text{GdAg}_2/\text{Ag}(111)$ y $\text{GdAu}_2/\text{Au}(111)$. Estas medidas nos permiten determinar la posible función de trabajo local (ϕ_L).

7.1 Introducción

La función de trabajo (ϕ), es una característica físico-cuántica de los materiales que está definida como la energía mínima que se necesita para remover un electrón de la superficie del sólido al infinito. Esto no es una característica intrínseca del volumen del material, si no, de su superficie. Es decir, las diferentes caras cristalográficas del mismo material pueden tener diferentes funciones de trabajo (W. Dweydari, 1975). Por lo tanto, la ϕ juega un papel importante en la transferencia de cargas en la superficie del material, siendo un factor crucial para la funcionalidad de dispositivos electrónicos como las celdas solares (S. Duhm, 2008), películas delgadas orgánicas para transistores (J. Hong, 2008) y conductores metal óxido (Y. Mu Kim, 2008).

Una de las técnicas más utilizadas para determinar la ϕ es la espectroscopia de fotoemisión (Photoemission Spectroscopy, PE). Este proceso consiste en la excitación y la emisión mediante fotones de un electrón desde un átomo. De acuerdo al balance energético final de este proceso es posible relacionar las energías de enlace de los electrones en el átomo con la ϕ de la superficie (Hüfner, 2003). Sin embargo, esta técnica no es la apropiada para medir la variación local del potencial de superficie de un sistema, debido a que el resultado de la medida es el promedio de una área de la muestra.

Esta limitación puede ser superada por la oscilación de Gundlach (K. Gundlach, 1966) en STS, que es un fenómeno de resonancia de emisión de campo (Field-Emission Resonance, FER) a través de estados de onda estacionario en el gap entre la punta y la muestra. Este efecto es apropiado para el estudio cualitativo de las variaciones del potencial de superficie con resolución espacial sub-nanométrica. Del mismo modo, la presencia de átomos o moléculas sobre la superficie, tiene una influencia en las propiedades estructurales y químicas de la misma.

En este capítulo describiremos las medidas de espectroscopia en régimen de resonancias de emisión de campo con resolución espacial en las diferentes zonas de los patrones de la Moiré (GdAu_2 y GdAg_2). En ningún caso esta información representa un valor absoluto de la misma, debido a pequeñas variaciones relativas en las medidas del potencial de superficie del sustrato.

7.2 Estados Imagen en superficies metálicas

Consideremos un electrón que está ubicado a una distancia z de una superficie metálica. Debido al campo eléctrico inducido se crea una reorganización de la carga en el metal de forma que la carga del electrón será apantallada por los electrones de conducción del metal. Este apantallamiento puede ser descrito en términos del potencial, creado por la misma carga en la imagen positiva en el interior del cristal, situada a la misma distancia z de la superficie de la carga real en el exterior (W. Berthold, 2002). La solución a este problema de apantallamiento, serán las funciones de onda de un electrón atrapado entre el potencial generado por el cristal y su propia imagen de potencial. La aproximación más sencilla está dada por un potencial tipo Coulomb que da lugar a una serie de Rydberg que son los denominados estados imagen que convergen hacia el nivel de vacío (Fig. 7.1a)

En el caso del efecto túnel, la barrera de potencial está dada por la superposición de la imagen potencial y el potencial electrostático debido al campo eléctrico entre la punta y la muestra. Cuando en espectroscopia de efecto túnel se aplica un voltaje en la unión túnel mayor que la función de trabajo promedio de la superficie y la punta, es posible acceder a estados electrónicos formados en el gap, punta – muestra (R. Becker, 1985), denominados resonancias de emisión de campo (en inglés, Field Emission Resonances, FER) y relacionados con los estados imagen de la superficie bajo un campo eléctrico externo, que contienen información sobre el potencial de superficie de la misma.

La energía de estas resonancias dependerá en gran parte de la ϕ_L de la muestra (O.Kolesnychenko, 2000). La variación de corriente entre estos dos electrodos en régimen de alto voltaje y con la característica de un pozo de potencial trapezoidal (como se verá más adelante) puede ser considerada con la ecuación de Fowler-Nordheim: (J. Kubby W. G., 1993)

$$I(V) = \alpha AF^2(V) \frac{(\frac{\mu}{\Phi})^{1/2}}{\Phi + \mu} \exp\left(\frac{-\beta\Phi^{3/2}}{F(V)}\right) \quad 7.1$$

donde A es el área efectiva de la unión túnel y $F(V)$ es el campo eléctrico en función del voltaje aplicado entre punta – muestra, Φ y μ son la función de trabajo y la energía del nivel de Fermi de la punta, respectivamente. Los espectros obtenidos bajo esta aproximación presentan una fuerte dependencia de la punta a través de Φ , así como el campo eléctrico, $F(V)$. Para una punta “redonda” donde el radio de curvatura es mayor que la distancia de la unión túnel, es posible considerar el campo eléctrico constante entre los dos electrodos. Su valor está dado por el cociente, $F=V/d$, donde d es la anchura entre ellos.

Para medir los FERs se mantiene la constante la corriente con el circuito de retroalimentación conectado. De esta forma es posible acceder a voltajes altos sin la limitación del convertidor de corriente así como el promedio del campo eléctrico del efecto túnel en la medida del espectro, lo que permite conocer una aproximación de $F(V)$. Con estos parámetros una curva $z(V)$ registra la variación en la distancia punta – muestra en un rango de voltaje. De este

modo, cada vez que el nivel de Fermi de la punta atraviesa la energía correspondiente a un estado imagen de la muestra, ésta se retrae para compensar el aumento de la corriente túnel (Fig. 7.5a,b espectro azul y verde, respectivamente)

En esta unión de efecto túnel algunos estados imagen se convierten en ondas estacionarias atrapadas en un pozo de potencial (punta – muestra). Esta formación en el vacío puede aproximarse a una barrera de potencial trapezoidal (Fig. 7.1b) describiendo las energías del espectro de las FERs mediante la expresión (K. Gundlach, 1966):

$$E_n = \Phi + \alpha (n - 0.25)^{2/3} F^{2/3} \quad 7.2$$

donde Φ es la función de trabajo de la superficie, α constante dieléctrica de la superficie, F el campo eléctrico de la unión túnel y n el número cuántico del estado.

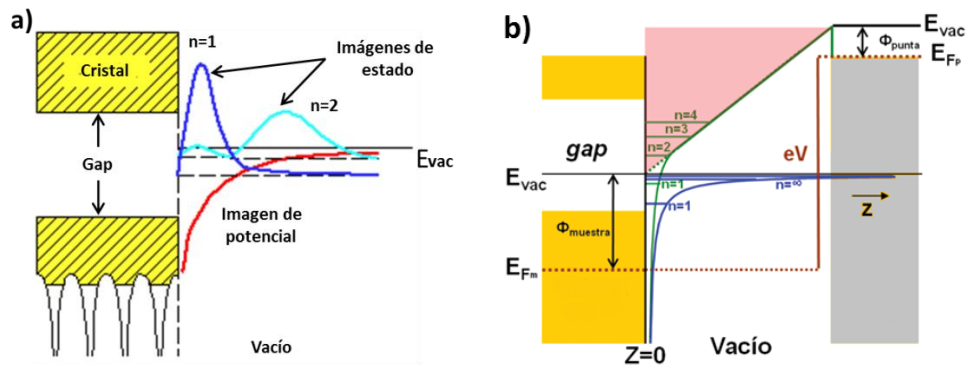


Figura 7.1: Imágenes de estado y resonancias de emisión de campo: a) Modelo de la imagen de potencial de una superficie. b) Modelo de los espectros FERs donde la línea de color verde representa el efecto del campo eléctrico de la unión túnel en el espectro de los estados imagen. Las líneas horizontales representan el espectro de resonancia. Las líneas azules representan el potencial de imagen.

En realidad, la barrera de la unión túnel no es puramente trapezoidal presentando deformación en sus extremos debido a la interacción con el potencial de superficie y por lo tanto las primeras resonancias no se ajustan al comportamiento trapezoidal descrito por la ecuación 7.2 (C. Lin, 2007). El número de resonancias dentro de un mismo rango de voltaje dependerá de la forma de la punta, su función de trabajo y el campo eléctrico entre punta y muestra.

Las FERs se han utilizado en el estudio cualitativo de la variación del potencial de la superficie en películas de óxidos crecidas en metales (E. L. Rienks, 2005), metales absorbidos en superficies metálicas (T. Jung, 1995) (S. Stepanow, 2011), laminas iónicas (M. Pivetta, 2005), o superficies nanoestructuradas (B. Borca, 2010) (P. Ruffieux, 2009).

7.3 Patrón de la Moiré

La evaporación del Gd sobre la superficie de la Ag (111) y del Au (111) a las condiciones previamente descritas (Capítulos anteriores), crea un patrón de la Moiré. Como se explicó

anteriormente se genera una modulación periódica en la estructura atómica y electrónica y se espera ver reflejada en el potencial de superficie con la misma periodicidad espacial. En nuestro caso, las dos Moiré tienen la misma corrugación con pequeños cambios en la periodicidad. En la aleación GdAg_2 se presenta una variación en la constante de red atómica que genera un mayor cambio en la periodicidad y en sus propiedades electrónicas (Capítulo 5). En este capítulo se analiza cómo influye la modulación del patrón de la Moiré en la función de trabajo local.

7.3.1 GdAu_2

Antes de observar las FERs de la superestructura, primero se presentan las FERs (Fig. 7.2a) que se han medido sobre el sustrato limpio del $\text{Au}(111)$ en las tres posiciones de la Herringbone (FCC, HCP DL de la Fig. 7.2b) siendo los tres espectros prácticamente iguales. Este mismo resultado fue obtenido por W. Su *et al.*, aunque, sin embargo, la intensidad variaba ligeramente en las tres regiones, con DL ligeramente más baja que las FCC y HCP (W. Su, 2010) (W. Su, 2016).

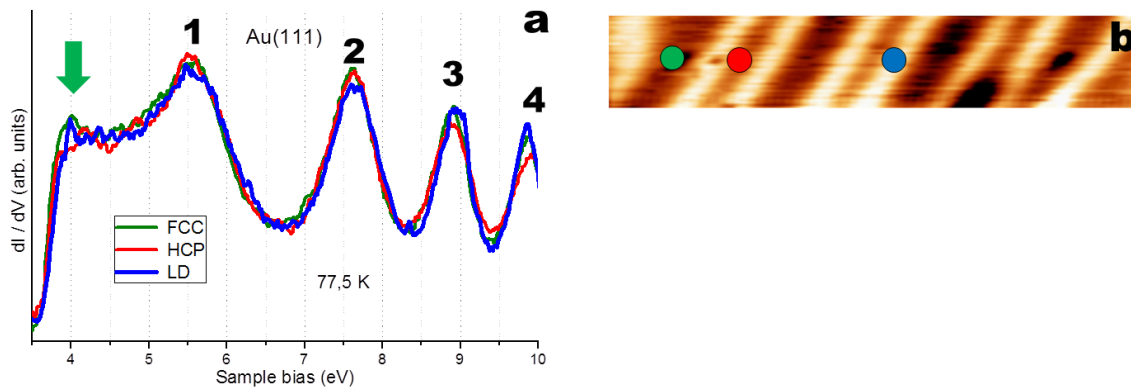


Figura 7.2: FERs del sustrato limpio de $\text{Au}(111)$, en las tres zonas que conforman la reconstrucción (FCC, HCP, LD).

En la gráfica de la figura 7.2 se observan cinco picos donde los cuatro últimos están marcados con un número, correspondiente al orden de cada pico de los FERs, es decir, al estado de onda estacionaria en el gap del STM. Estudios previos han ilustrado que el potencial para el pico de orden 1 difiere de los picos de orden superior ($\text{eV} > 6\text{eV}$), debido al efecto del campo eléctrico. (C. Lin, 2007). Este pico 1 es considerado por la mayoría de investigadores como el valor relativo de la función de trabajo o al potencial de la superficie de la muestra (M. Becker, 2010) (H. Huang, 2013) (F. Schulz R. D., 2014) que para la gráfica anterior nos da una ϕ_L de aproximadamente 5.5eV . La ϕ del $\text{Au}(111)$ es de 5.31eV (T. Andreev, 2004), (D. Woodruff, 1986). El pico señalado con la flecha de color verde es la estructura de banda de volumen proyectada hacia la superficie (para términos prácticos, llamado pico V) (M. Becker, 2010).

Al cubrir la muestra del Au(111) con pequeñas cantidades de Gd, la superficie sufre una reestructuración formando el ya mencionado trigón. La celda unidad está compuesta posiblemente por dos zonas, una FCC y una HCP (Capítulo 5). Los estados FERs de las zonas FCC, HCP y el nodo se observan en la figura 7.3 con el espectro verde, azul y rojo, respectivamente. El número de picos es igual para los tres puntos de medida, siendo en las dos zonas del Au prácticamente iguales, con un ligero cambio en energía en el pico V (círculo de color negro). Tomando como referencia la zona del Au, el espectro rojo presenta ligeros cambios en la energía y en la intensidad de los picos, donde el pico V tiende a desaparecer (flecha negra). Con esta pequeña variación del pico de orden 1 y la tendencia a desaparecer del pico V, el nodo podría ser considerado como un precursor cristalino que nuclea una monocapa continua del GdAu_2 con altas coberturas del Gd (L. Fernandez, 2016), como se explicó en el capítulo 6. El nodo presenta una ϕ_L de aproximadamente 120meV mayor que las dos zonas de Au.

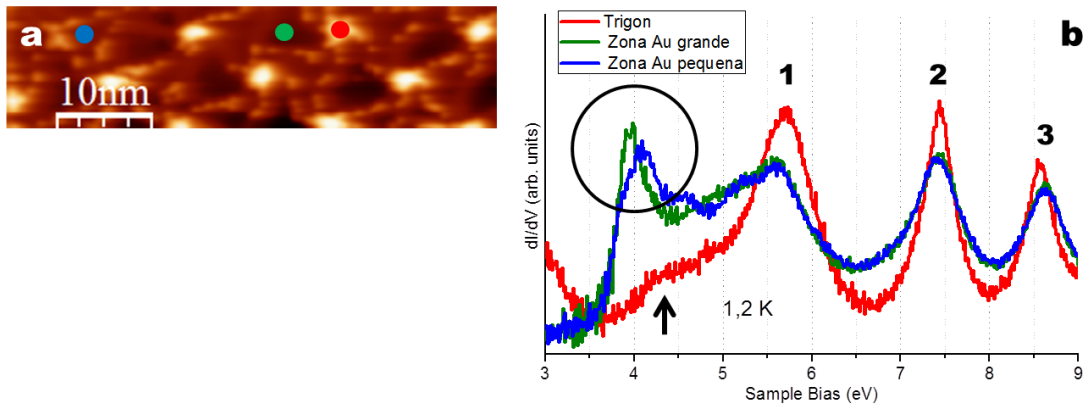


Figura 7.3: Imagen de topografía y espectros de la zona de los trigones. a) Imagen de STM donde se observan los nodos del trigón con una mayor intensidad. Además, se observan pequeños puntos blancos que son los átomos de Gd que se encuentran sobre las LD. Los puntos de color rojo, negro y verde representan los puntos de medida de los FERs. b) Espectros de los FERs sobre las zonas mostradas en a. a) 3.0eV/390pA.

A mayor cobertura de Gd se obtiene el patrón de la Moiré, como se observa en la figura 7.4a. La línea de color verde muestra la posición de medida de los FERs que pasa por las zonas D, BW, Sw y la zona del trigón. Los espectros están representados en un mapa de intensidad de colores mostrado en la parte inferior del panel a. El color rojo y azul representa alta y baja intensidad, respectivamente. Del mapa de colores se extraen los espectros de las tres zonas de la Moiré y de la zona del trigón (Fig. 7.4b). En esta última zona se elige un espectro que se encuentran sobre el Au de la celda unidad del trigón. El número de resonancia es mayor posiblemente porque la punta es redonda, como se verá más adelante (S. Fölsch, 2015).

Al ser una medida de puntos consecutivos (línea) las condiciones de la punta y la corriente son las mismas. Cada pico pertenece a un estado estacionario de onda en el gap del STM y el número que se ha asignado corresponde al orden de la oscilación.

A primera vista, la ϕ_L para las tres zonas de la moiré está a una energía menor que la zona Au, representada por el pico 1.

Con una acercamiento en los primeros dos picos (Fig. 7.4c) se observan pequeñas diferencias entre las tres zonas. De hecho, ha sido mostrado que la posición del segundo FER en una muestra con la misma composición química y estructura atómica es una buena medida para determinar el cambio relativo de la superficie de potencial a escala local, esto es debido a que esta menos influenciado por el acoplamiento de los estados de volumen y por el campo eléctrico punta – muestra (C. Lin, 2007).

Siguiendo este concepto, el segundo pico de la zona Bw se encuentra a una ligera mayor energía seguida de la zona Sw y la D. Es decir, posiblemente la zona Bw tiene una función de trabajo ligeramente mayor de las otras dos zonas.

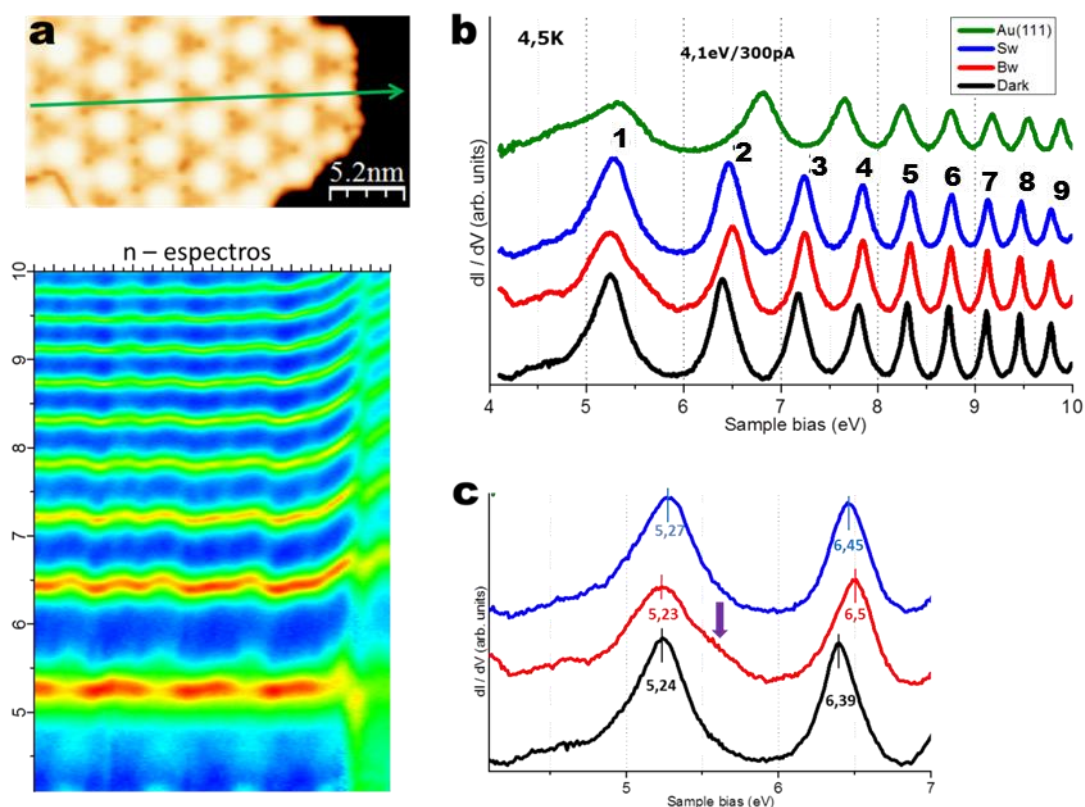


Figura 7.4: Resonancias de emisión de campo sobre la aleación GdAu₂: a) Mapa de intensidades de colores de una línea de espectros FER (línea de color verde sobre la imagen de STM) que pasa a través de las zonas D, Bw, Sw y Zona Tg. b) Espectros de FER de la zonas D, Bw, Sw y Au (líneas de color negro, rojo, azul y verde, respectivamente). Cada pico está marcado por números, que son los niveles de la oscilación. C) Zoom de las dos primeras oscilaciones de las zonas de la Moiré.

Diferentes investigadores han formulado posibles soluciones para obtener de manera precisa la Φ_L de su sistema. Por ejemplo, Schintke et al, proponen un cambio de energía (Energy Shift, ES) entre los picos de alto orden de los FERs para encontrar una diferencia en la Φ entre el sustrato y la monocapa. En su caso, entre una película de MgO y el sustrato de la Ag(001) (S. Schintke, 2001). Distintos autores continuaron con esta medición, interpretando el cambio de la energía como la variación del potencia de la superficie con la película delgada evaporada (M. Pivetta, 2005).

Otra posible solución para obtener la ϕ_L es la utilización de la ecuación 7.2, asumiendo un gap de forma trapezoidal entre la punta y la muestra (cómo se mencionó anteriormente). Esta relación es prácticamente una medida cualitativa que está sujeta a diferentes parámetros, como por ejemplo la corriente empleada.

Al no tener una referencia medida de los posibles valores de la Φ de los patrones de la Moiré, se analizan primero los sustratos de Au(111) y Ag(111) utilizando la ecuación 7.2 para obtener los valores teóricos de la Φ_L y ser comparados con los ya conocidos. Esta diferencia entre el valor conocido y el teórico obtenido puede ser aplicada a la Φ de los patrones de la Moiré.

En primer lugar se ha investigado el efecto de la corriente debido a que afecta el número de resonancias en los estados imagen. En la figura 7.5a,b se tienen los espectros de las FERs del Au(111) a dos valores de corriente. El espectro rojo presenta una mayor intensidad y un ligero cambio en la energía que el espectro negro (1.5 y 0.5nA, respectivamente). Los pequeños cambios en la energía se representan gráficamente en la figura 7.5c, a excepción del pico V que es el estado de volumen proyectado hacia la superficie.

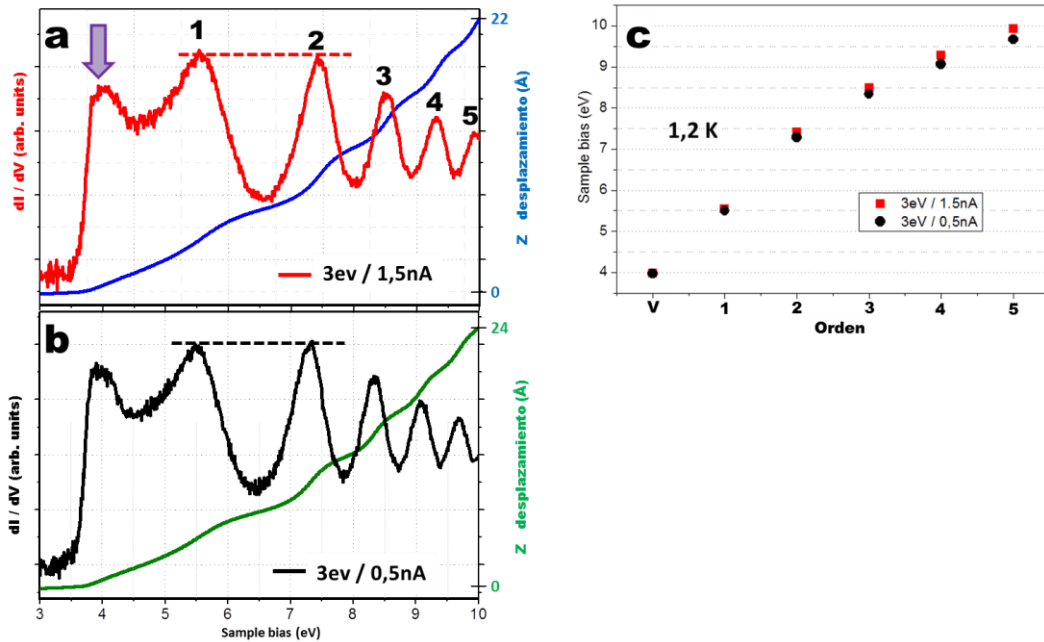


Figura 7.5: Comparación de las resonancias a diferentes corrientes a) b) Curvas de espectroscopia distancia-voltaje $z(V)$, en azul y verde, respectivamente y en rojo y negro las FERs sobre el sustrato limpio de Au(111) al mismo voltaje pero a corrientes de 1.5 y 0.5nA, respectivamente. A mayor corriente (espectro rojo), mayor intensidad y mayor energía como se observa en c). c) Cambio de la energía entre picos del mismo orden como función de la corriente.

Para hallar el campo eléctrico en la figura 7.5a,b) se observa el desplazamiento de la punta en el eje Z (distancia – voltaje $z(V)$, espectro azul y verde, respectivamente) donde cada escalón corresponde a un pico en el espectro dI/dV . Al no tener la distancia exacta entre la punta – muestra, se define que a 3eV la distancia es cero. En la figura 7.6 se grafica ΔZ Vs.

Voltaje(eV) para cada n , donde la pendiente nos proporciona un valor promedio del posible campo eléctrico (F).

Analizando nuevamente la figura 7.5a, b) se observa que las dos primeras resonancias (orden 1 y 2) presentan las mismas intensidad en comparación con la tres últimas (líneas punteadas). Esta disconformidad en las dos primeras resonancias es posiblemente causada por el acoplamiento de los estados de volumen (E. Chulkvov, 1997) (K. Giesen, 1986).

La grafica de los tres últimos picos de resonancia están representados en panel derecho (Fig. 7.6b) obteniendo una juste lineal con menor error estándar que en la figura 7.6a.

En ambos casos, a mayor corriente túnel un campo eléctrico más grande (línea roja) es decir una mayor pendiente con menos resonancias, como se explica en el apéndice B.

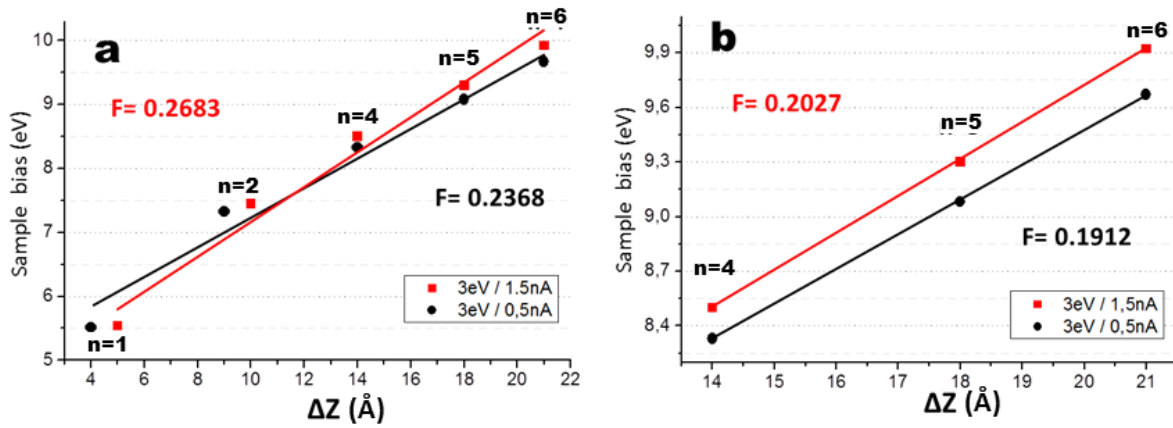


Figura 7.6: Ajuste lineal de ΔZ Vs. Voltaje (eV): Graficas a un mismo voltaje con la pendiente definida como el campo eléctrico y dos diferentes corrientes (1.5nA y 0.5nA para la línea roja y negra, respectivamente). a) Grafica de todas las FERs. b) Grafica de las FERs suprimiendo las dos primeras resonancias por su influencia con el estado de potencial de la superficie.

Con la ecuación 7.2, se asume una aproximación trapezoidal de la barrera de potencial, donde la posición en energía (E_n) de las resonancias muestra una relación lineal con $(n - 0.25)^{2/3}$ con la permeabilidad (α , constante dieléctrica) y campo eléctrico (F) constante. El corte con el eje Y corresponde a una aproximación de la Φ_L .

En la figura 7.7a, se grafican los datos experimentales según la ecuación 7.2. La línea de color naranja representa las posiciones de los FERs multiplicando el campo eléctrico obtenido de la pendiente de la línea roja de la gráfica 7.6a para los parámetros de $3\text{eV}/1.5\text{nA}$. La línea de color verde corresponde a las posiciones de los FERs sin el campo eléctrico. En conclusión, en esta grafica con el campo eléctrico (F), nos da el desplazamiento de n y un cambio en la pendiente pero para ambos casos el corte con el eje Y nos da una Φ_L aproximada de 4.03eV , el cual no es conforme a lo encontrado en las referencias (H. Michaelson, 1977).

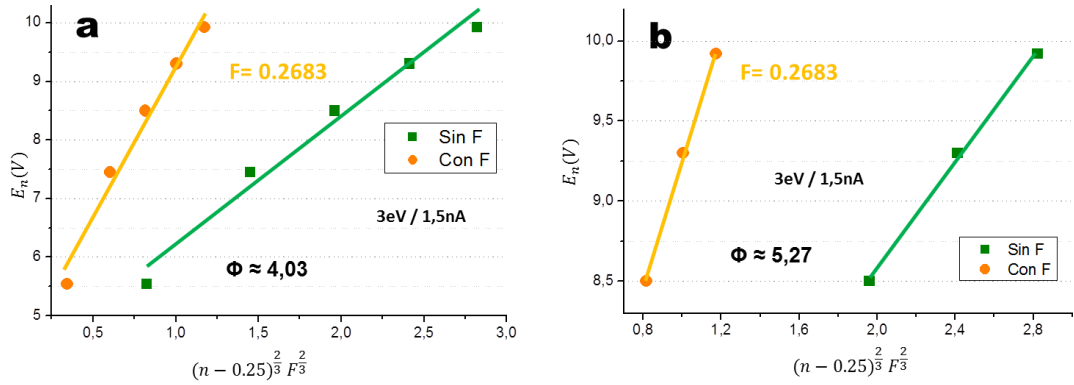


Figura 7.7: Aproximación trapezoidal de la barrera de potencial. a) Ajuste lineal de todos los FERs con y sin campo eléctrico (F), línea naranja y verde, respectivamente. Para ambos casos el corte con el eje Y es aproximadamente 4.03eV (Φ). Valor no acorde a las referencias. b) Ajuste lineal “sin” error estándar de las tres últimas resonancias, con un corte en el eje Y de 5.27eV (Φ) con y sin campo eléctrico. Valor acorde a las referencias.

Excluyendo las dos primeras resonancias (Fig. 7.7b), el ajuste lineal pasa por el eje Y a una E_n aproximada de 5.27eV para ambos casos (con y sin F). Este valor de energía es similar a las diferentes referencias de la función de trabajo del Au(111) (5.31eV).

En conclusión al adicionar el campo eléctrico en la ecuación 7.2, las resonancias presentan un desplazamiento en el eje X y cambio de pendiente, pero el corte en el eje Y casi no presenta cambios.

En los siguientes análisis con la aproximación trapezoidal de la barrera de potencial no incluiremos el campo eléctrico ni la constante dieléctrica.

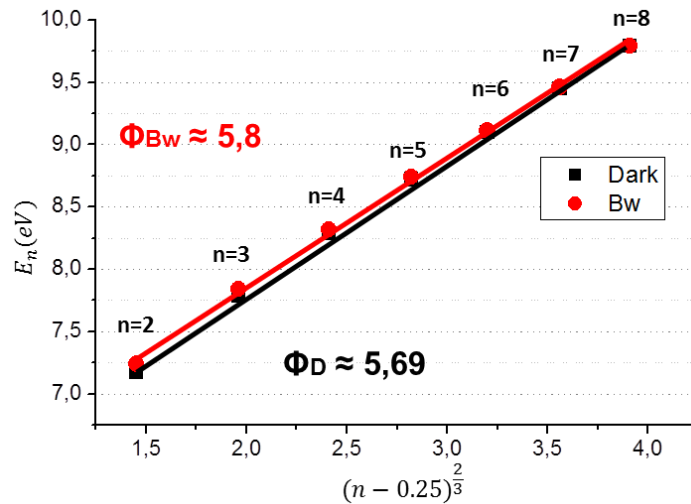


Figura 7.8: Aproximación trapezoidal de la barrera de potencial: Ajuste lineal del patrón de la Moiré para la zona Dark y Bw. Con una Φ_L de 5.69 y 5.8eV, respectivamente.

Aplicando la ecuación para el patrón de la Moiré con el mismo criterio del Au(111), se obtiene en la figura 7.8 una función de trabajo mayor en la zona Bw que en la D.

Observando nuevamente la figura 7.4c, el primer pico está conformado por varias contribuciones y posiblemente el shoulder (flecha de color violeta) que se observa en el espectro de la zona Bw es posiblemente la energía de la función de trabajo que está aproximada a 5.7eV. Para las zonas D y Sw el pico que determina la energía de la Φ_L está apantallado posiblemente por la señal del estado 4f del Gd del patrón de la Moiré. Estos datos no llevan a concluir que posiblemente la función de trabajo de la aleación GdAu₂ es mayor que el Au(111).

7.3.1.1 Temperatura a 77.5K

Las medidas de los FERs a la temperatura del nitrógeno son semejantes a las medidas a la temperatura de Helio. En la figura 7.9a) se observan los FERs en las tres posiciones y sobre la zona de Au del trigón. A primera vista la energía del pico de orden 1, la cual está relacionada con la Φ_L aumenta en relación a las medidas a 1.2K. Esta pequeña diferencia con las dos temperaturas (1.2K y 77.5K), puede estar influida por la forma de la punta, los cambio en los parámetros o por la temperatura de medida. Al realizar un zoom de los primeros dos picos (Fig. 7.9b), se observa que en las tres zonas tiene un shoulder. Con el segundo pico podemos concluir que la zona Dark tiene a una menor energía seguida de Sw y Bw.

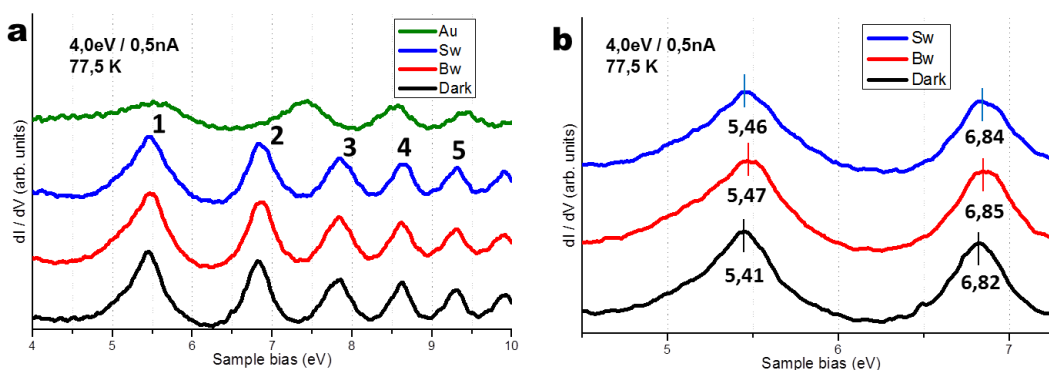


Figura 7.9: FERs de las diferentes zonas del patrón de la Moiré y del sustrato. Medida tomada a 77.5K y con unos parámetros de 4.0eV/0.5nA. b) Zoom de los primeros dos picos de a.

7.3.2 GdAg₂

En la figura 7.10a, (imagen de STM) el área brillante es el patrón de la Moiré (GdAg₂) y la oscura la Ag(111), que es el área que vamos a considerar. Los FERs de la figura 7.10b) corresponden a los círculos y a la flecha de a). En el espectro verde (círculo del mismo color) medida cerca del patrón de la Moiré, se tiene un desplazamiento a partir del segundo pico hacia valores de menor energía con respecto al espectro de color azul donde la posición de medida se encuentra ligeramente alejada de la superestructura (círculo azul).

El cambio de valores hacia menor energía a partir del segundo pico en el espectro verde puede ser atribuido ya sea por el efecto de confinamiento cuántico por la estrecha región en forma de

bahía limitada por la Moiré (S. Hollen, 2015) o por la convolución de la punta creada entre la interface de las dos zonas formando un punto de ajuste para las medidas de FERs (H. Ploigt, 2007).

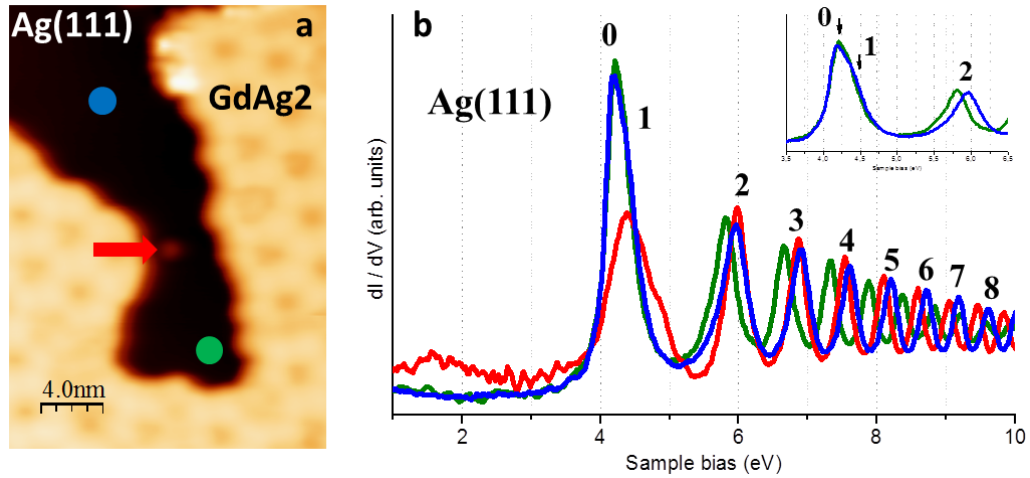


Figura 7.10: Imagen topográfica y FERs de la plata limpia. a) Imagen de STM de la topografía del patrón de la Moiré y la Ag(111). b) Espectros de FER en tres sitios del sustrato de la plata (Puntos y flecha). La medida del espectro verde se encuentra cercado entre la Moiré.

El espectro de color rojo es completamente diferente. La medida ha sido tomada sobre un adsorbato que se encontraba en la superficie de la plata, posiblemente un átomo de Gd. El cambio de energía del pico cero tiende a ser mayor, con una barriga a una energía de 4.84 eV. Las siguientes resonancias se encuentran en el medio de los otros dos espectros (verde y azul). El recuadro de la figura 7.10b) es un zoom de las dos primeras resonancias. En el primer pico se tiene la contribución de la estructura de bandas de volumen proyectada hacia la superficie que está a una energía de 3.9 eV (S. Schuppler, 1992) y la pequeña barriga es equivalente a la Φ que se encuentra a una energía de 4.56 eV (K. Giesen, 1986).

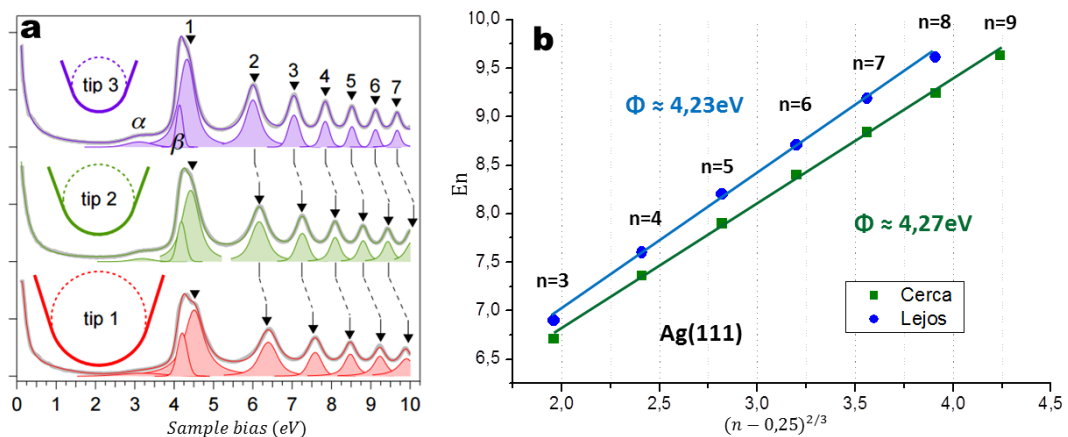


Figura 7.11: Variación de los FERs en función de la punta y ajuste lineal de la Ag(111): a) Medida de STS sobre la Ag (111) medido a corriente constante (50 nA) con tres diferentes tipos de puntas. La primera resonancia es ajustado con tres picos α , β y 1 (S. Fölsch, 2015). b) Grafica de las FERs suprimiendo las dos primeras resonancias por su influencia con los estados de volumen, con un ajuste lineal cerca y lejos de la Moiré (línea de color verde y azul, respectivamente).

Este mismo resultado fue encontrado por Fölsch y Martinez-Blanco (S. Fölsch, 2015), en el que el ajuste de la primera resonancia fue realizado por tres picos, llamados como α , β y 1 como se puede observar en la figura 7.11a, argumentando que β es la posición de una banda de volumen proyectada a la superficie alrededor de 4eV y que α es una energía no detectada en STS y el pico 1 es relativo a la energía de la función de trabajo. También se presenta el efecto de la punta sobre la distribución de la energía de los FERs, a un mayor radio los picos presentan un desplazamiento a más alta energía.

Siguiendo con el mismo análisis planteado anteriormente con la forma trapezoidal del sistema, en la figura 7.11b) tenemos el ajuste lineal de los espectros de la figura 7.10b) sobre la Ag(111). Para ambos casos y a pesar de la disminución del número de resonancias, la Φ_L tiene un desplazamiento a mayor energía (40meV) cuando se acerca a la aleación. Esta Φ_L es “aproximadamente” acorde a la Φ medida con fotoemisión. (4.47eV (M. Chelvayohan, 1982)).

Al igual que en el GdAu₂, tenemos un mapa de intensidades de colores (Fig. 7.12a) de los FERs donde los puntos de medida están representados por la línea de color verde que pasa por la zona Bright, Dark y Ag(111) del patrón de la Moiré de tamaño SLC (Capítulo 5).

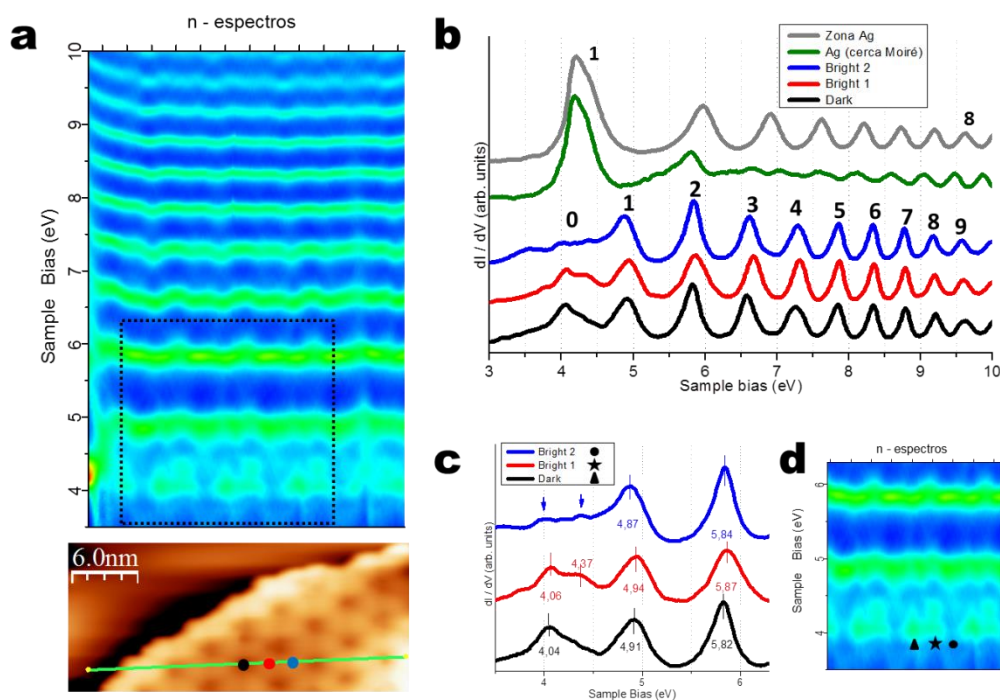


Figura 7.12: Resonancias de emisión de campo sobre la aleación GdAg₂: a) Mapa de intensidades de colores de una línea de espectros FER (línea de color verde sobre la imagen de STM) que pasa sobre la Ag(111), la zona Dark, Bright 1 y Bright 2. b) Espectros de FER de la zona de la Ag y cercana al patrón de Moiré, Dr, Br 1 y Br 2. Las tres zonas de la superestructura tienen picos similares de resonancia. c) Zoom de las tres zonas con sus valores de energía. En el rango de 3.8eV a 4.6eV dos pequeños picos con diferentes intensidades según la zona. d) Mapa de colores tomado de a, donde se observa la diferencia de intensidad en las tres zonas.

En la figura 7.12b), la medida de los FERs en el área de la Ag(111) el espectro de color verde tiene una deformación a partir del segundo pico posiblemente a que la medida se realiza muy

cerca al patrón de la Moiré. El espectro de color gris corresponde a una medida puntual en la zona Ag(111) con los mismos parámetros túnel y forma de la punta que se encuentra alejada del patrón de la Moiré. Con el objetivo de analizar las resonancias de la superestructura, en la figura 7.12c) se observa un zoom de los primeros tres picos de los FERs. En el rango de energía de 3.8 a 4.5eV hay dos pequeños picos con diferentes intensidades según a la zona que corresponda la medida, como se observa detalladamente en el mapa de intensidades de colores de la figura 7.12d) donde las figuras geométricas corresponden a los sitios donde se han extraído los tres espectros de FER. Esta variación de intensidad posiblemente está influenciada por la banda de volumen que atenúa en mayor o menor medida el primer estado de resonancia en función de la zona del patrón de la Moiré. *Bo Wang et al*, observaron esta dos serie de picos al evaporar Grafeno sobre Rh(111) (metales de transición) (B. Wang, 2010). Interpretando estos picos como estados de resonancia dentro de la interface del G/Rh(111). Así que, cálculos teóricos para resolver esta incógnita pueden ser interesantes para un futuro trabajo

Continuando con el análisis de las resonancias del patrón de la Moiré (GdAg₂), la energía del primer pico que se toma como la Φ_L , aumenta aproximadamente 400meV con respecto a la Ag(111) limpia. Tomando el mismo criterio del potencial trapezoidal de la sección anterior para encontrar la posible Φ_L entre las zonas Dr y Br2 se puede mirar en la figura 7.13.

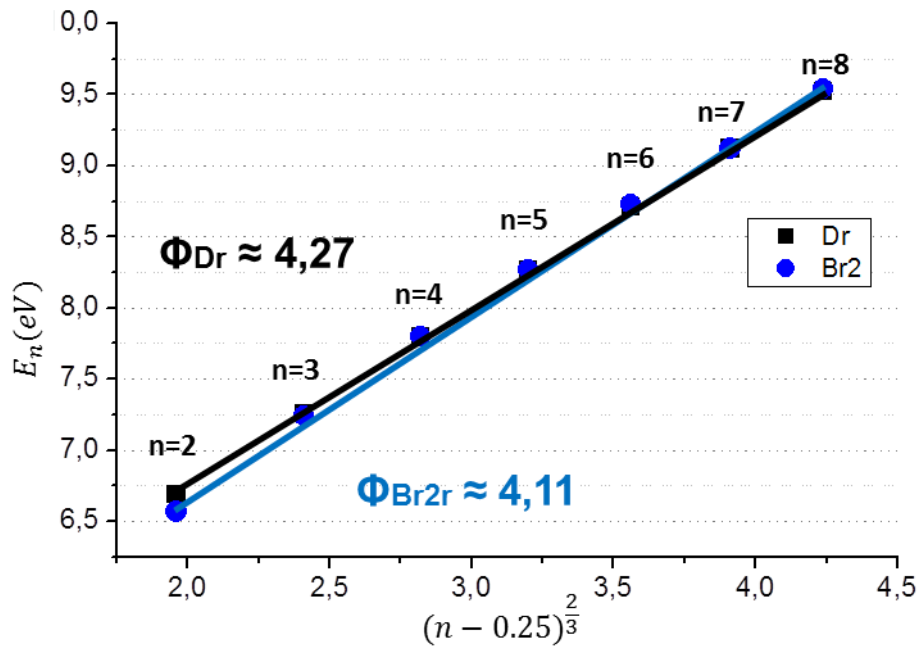


Figura 7.13: Relación entre la posición en energía de las FERs y su orden: Ajuste lineal de las posiciones en energía de las resonancias frente al orden de las mismas mediante la ecuación de Gundlach. La Φ_L es menor en la posición Dr, seguida de Br2 y Br1.

El resultado de la Φ_L para la zona Dr y la Br no son acordes a las energías de los picos $n=1$ de la figura 7.12b. Será que la función de trabajo de la Moiré con respecto a la Ag(111),

disminuye y que uno de los picos en el rango de 3.8 a 4.5eV, es la energía de la función de trabajo del patrón de la Moiré? Esta pregunta podría ser contestada con cálculos teóricos.

7.3.3.1 Resonancias de emisión en SLC y LLC

A 77 K se logran medir las dos estructuras (SLC y LLC) los cuales se observan cambios en la resonancia de emisión de campo.

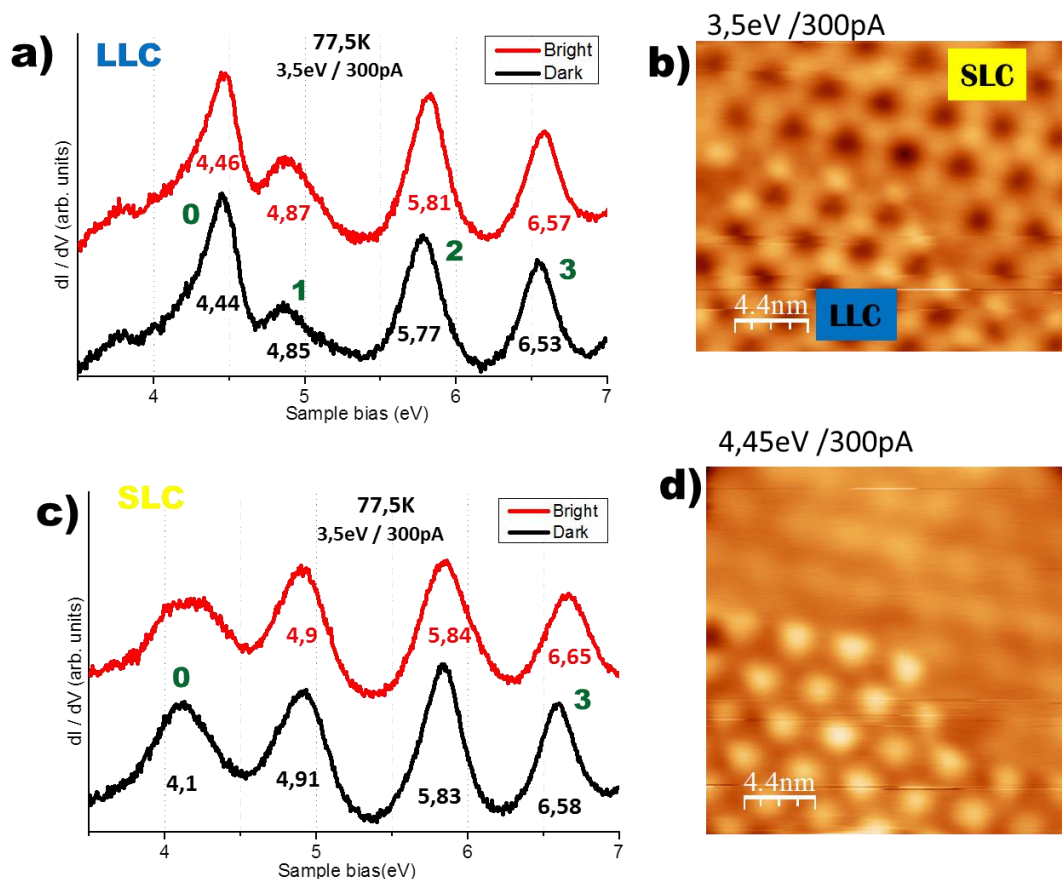


Figura 7.14: Espectros FER e imágenes de topografía de las dos fase del GdAg₂: a) Espectros FERs de dos posiciones (Dr, Br). Mayor intensidad el pico de orden 0 que en el de orden 1. b) Estos espectros presenta igual similitud que los medidos a 4.5K. c)d) Son imágenes de la topografía de la Moiré a diferentes valores de voltaje de 3.5eV y 4.45eV, respectivamente.

En la figura 7.14a,c) tenemos los FERs de la estructura LLC y SLC, respectivamente. No tenemos un espectro de referencia sobre la plata, debido a la dificultad de obtener la coexistencia de manera cercana de las dos superestructuras con el sustrato. Para LLC, aparecen dos picos a bajas energías muy juntos y con diferentes intensidades donde posiblemente el pico de menor intensidad en la resonancia de orden 1. Esto nos indica que la Φ en la superestructura LLC, disminuye aproximadamente 30meV con respecto a la estructura SLC.

Al igual que sucede con la DOS, un cambio en el tamaño de la constante de red atómica cambia por completo las propiedades electrónicas y estructurales y en consecuencia su Φ .

El pico de mayor intensidad tiene un cambio a mayor energía de aproximadamente 300meV con respecto a la estructura SLC. Este cambio posiblemente está dado por el acoplamiento de la banda de volumen. A energías mayores a 5.5eV, los picos presentan casi la misma forma, siendo los picos de la zona Dr ligeramente a menor energía que los Br y a menor energía que la estructura SLC.

Las imágenes de STM de la figura 7.14b)d), nos muestra la diferencia de contraste entre las dos zonas, tomadas bajo las mismas condiciones de medida. A 3.5eV se observa perfectamente la estructura de la Moiré separada por una línea de dominio indicando el límite entre SLC y LLC. A 4.5eV, tenemos una diferencia de intensidad entre las dos áreas (SLC, LLC). Con una mayor intensidad en el área LLC, pero no se observa la forma de la Moiré.

7.3.3.2 Fase hexagonal

Como se explicó anteriormente, la HP parece ser el precursor de la estructura SLC, así mismo los espectros de resonancia de la figura 7.15 tienen la misma tendencia en los picos a baja energía ($n < 5.5\text{eV}$). El espectro de color negro que se encuentra en la zona Dr de la figura 7.15 b,c,d, marcada por un círculo negro, tiene sus dos primeros picos a la misma energía que SLC. Cambian a mayor energía los picos a alta energía, posiblemente por los cambios en los parámetros de medida.

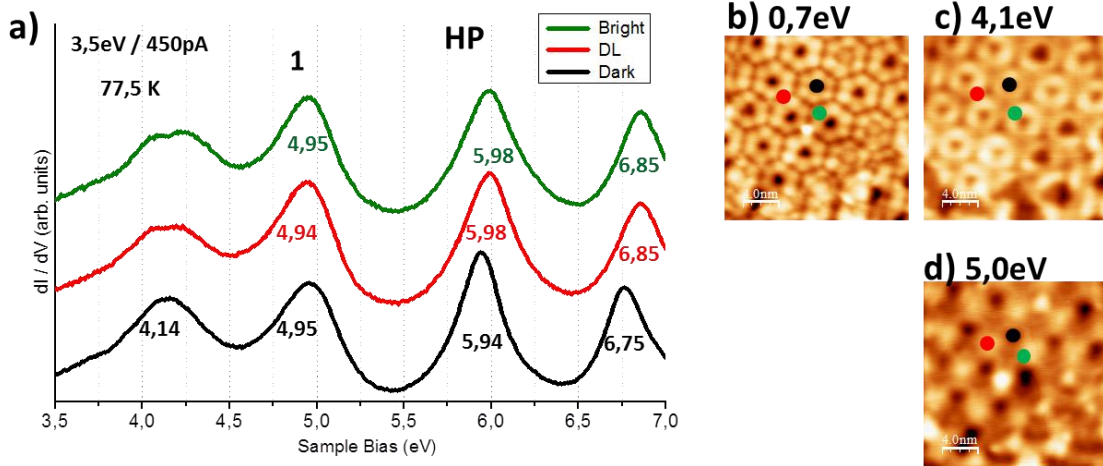


Figura 7.15: FERs e imágenes de la fase HP. a) FERs de las tres posiciones de la fase HP. Las posiciones de las medidas se encuentran en las imágenes de STM. b)c)d) Imágenes de topografía a voltajes de 0.7meV, 4.1eV y 5.0eV, respectivamente. Se observa el cambio intensidad y de forma al ir variando los votajes.

Para los otros dos espectros representados por puntos de color rojo y azul en las imágenes de STM para las posiciones Br y BHL, respectivamente. Presentan las mismas posiciones de

energía de los picos con diferencia en el pico a más baja energía. Las imágenes de topografía de las figura 7.15 c,d) muestran diferentes intensidades deformando la estructura HP.

En la figura 7.15 se observan las posibles contribuciones que se generan en el primer pico.

En conclusión, en este capítulo se observó los estados de resonancia de manera local de cada una de las zonas del patrón de Moiré tanto para el GdAu_2 como para el GdAg_2 , obteniendo información de la función de trabajo local.

Para la aleación GdAu_2 , se observó que la Φ_L va en función de la cobertura del Gd. Las zonas del Au que conforman el trigón (FCC y HCP) presentan el mismo número de resonancias a la misma energía que el oro limpio. La Φ_L en las tres zonas de la superestructura (D, Bw Y Sw) aumenta ligeramente con respecto al Au. Con el aumento de campo eléctrico (aumento de voltaje y/o corriente) el primer FERs ($n=1$), cambian ligeramente su posición en energía. De modo que la Φ tiene una muy pequeña variación según los parámetros con los que se trabaje. Este aumento de campo eléctrico crea a su vez una separación de energía entre los estados disminuyendo el número de resonancias. Entre las tres zona de la Moiré hay una pequeña, siendo la Dark la de menor Φ_L , seguida por Sw y Bw.

En la aleación GdAg_2 se forman tres estructuras. Los FERs de la SLC y HP tienden a ser iguales. El pico de orden 1 se encuentra casi a la misma energía. La Φ_L se encuentra ligeramente por debajo de la Ag(111). Se debe tener en cuenta que Ag(111) no tiene reconstrucción en la superficie, de este modo se puede tomar un espectro de referencia alejado de la Moiré, ya que la tomar la medida muy cerca de la superestructura los FERs cambian ligeramente su posición en energía. La Φ_L es menor en la posición Dr, seguida de Br2 y Br1. Con la diferencia que en la primera zona se observa un pico.

Para la fase LLC, se observa un cambio notable en la posición de energía del pico 1. La Φ aumenta con respecto a la plata. El aumento es de aproximadamente 30meV para Dr y de 50meV para la zona Br. Otro cambio significativo es el aumento de intensidad y disminuyendo el pico de orden 1.

Bibliografia

- B. Borca, S. B. (2010). Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene. *Physical Review Letters* 105 , 036804.
- B. Wang, M. C. (2010). Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene. *ACS Nano* 4, 5773.
- C. Lin, S. L. (2007). Manifestation of Work Function Difference in High Order Gundlach Oscillation. *Physical Review Letters* 99, 216103.
- D. Woodruff, W. R. (1986). Empty surface states, images states, and band edge on Au(111). *Physical Review B* 34, 764.
- E. L. Rienks, N. N.-P.-J. (2005). Surface potential of a polar oxide film: FeO on Pt(111). *Physical Review B* 71, 241404.
- F. Schulz, R. D. (2014). Epitaxial hexagonal boron nitride on Ir(111): A work function template. *Physical Review B* 89, 235429.
- H. Huang, W. C. (2013). Measurement of work function difference between Pb/Si(111) and Pb/Ge/Si(111) by high-order Gundlach oscillation. *Journal of Applied Physics* 114, 214308.
- H. Michaelson. (1977). The work function of the elements and its periodicity . *Journal of Applied Physics* 48, 4729.
- H. Ploigt. (2007). *Ultra-Thin Dielectric Layers on Metal Substrates Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy*. Marburg: Universitat Marburg.
- Hüfner, S. (2003). *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Germany: Springer.
- J. Hong, A. P. (2008). Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors. *Applied physics letters* 92, 143311.
- J. Kubby, W. G. (1993). Particle in a variable-size box: The influence of the tip in thin-film electron interferometry. *Physical Review B* 48, 11249.

- K. Giesen, F. H. (1986). Hydrogenic image-potential states: A critical examination. *Physical Review B* 33, 5241.
- K. Gundlach. (1966). For calculation of the tunnel stream by a trapezoidal potential level. *Solid-State Electron* 9, 949.
- L. Fernandez, M. I. (2016). Growth of Co Nanomagnet Arrays with Enhanced Magnetic Anisotropy. *Advanced Science*, 1600187.
- M. Becker, R. B. (2010). Influence of band structure on the apparent barrier height in STM. *Physical Review B* 81, 035426.
- M. Chelvayohan, C. M. (1982). Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2305.
- M. Pivetta, F. P. (2005). Local work function Moiré pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100). *Physical Review B* 72, 115404.
- O.Kolesnychenko, Y. K. (2000). Field-emission resonance measurements with mechanically controlled break junctions. *Physica B* 291, 246.
- P. Ruffieux, K. A.-M. (2009). Mapping the Electronic Surface Potential of Nanostructured Surfaces. *Physical Review Letters* 102, 086807.
- R. Becker, J. G. (1985). Electron Interferometry at Crystal Surfaces. *Physical Review Letter* 55, 987.
- S. Duhm, G. H. (2008). Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies. *Nature materials* 7, 326.
- S. Fölsch, J. M.-B. (2015). Light Emission from Ag(111) driven by Inelastic Tunneling in the Field Emission Regime. *Journal of Physics Condensed Matter*, 73.20.At, 73.20.Mf, 74.55.
- S. Hollen, G. G.-H. (2015). Modification of electronic surface states by graphene islands on Cu(111). *Physical Review B* 91, 195425.
- S. Schintke, S. M. (2001). Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001). *Physical Review Letters* 87, 276801.

- S. Schuppler, N. F. (1992). Lifetime of image-potential states on metal surfaces. *Physical Review B* 46, 13539.
- S. Stepanow, A. M. (2011). Localization, splitting, and mixing of field emission resonances induced by alkali metal clusters on Cu(100). *Physical Review B* 83, 115101.
- T. Andreev, I. B. (2004). Adsorbed rare-gas layers on Au(111): Shift of the Shockley surface state studied with ultraviolet photoelectron spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B* 70, 205426.
- T. Jung, Y. M. (1995). Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States. *Physical Reviews Letters* 74, 1641.
- W. Berthold, U. H. (2002). Momentum resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100). *Physical Review Letters* 88, 56805.
- W. Bu, C. C. (2010). Quantum size effect on ultra thin metallic films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 013001.
- W. Dweydari, C. M. (1975). Work function measurements on (100) and (110) surface of silver. *Physica Status Solidi A* 27, 223.
- W. Su, C. L. (2016). Field enhancement factors and self-focus functions manifesting in field emission resonances in STM. *Nanotechnology* 27, 175705.
- Y. Mu Kim, J. S. (2008). Tunable work functions of platinum gate electrode on HfO₂ thin films for metals-oxide-semiconductor devices. *Applied physics letters* 92, 102901.

Capítulo 8

8 H₂Pc / Tierras Raras

En este capítulo, se presenta el proceso de crecimiento de las moléculas de ftalocianina (en inglés, *phthalocianine*, H₂Pc) adsorbidas sobre el patrón de la Moiré, desde sub-monocapa, hasta ligeramente por encima de 1 monocapa. Se muestran propiedades electrónicas por medio de la espectroscopia y los mapas de conductancia.

9.1 Molécula H₂Pc

Las H₂Pc (en lo sucesivo, molécula) son compuestos macro-cíclicos comúnmente usados en varias aplicaciones como en la optoelectrónica, farmacología, catálisis, foto-electrónica, etc... La molécula posee una estructura central capaz de enlazar átomos de hidrogeno o átomos de metales (normalmente átomos de transición o de tierras raras) (Fig. 4.7). En otros estudios utilizan el STM y otras técnicas experimentales (J. Kröger, 2007), (S. Chang, 2008), (S. Kera, 2006), que han demostrado que las moléculas se adsorben sobre una variedad de sustratos, con sus planos moleculares paralelos a la superficie. Sin embargo, también se han encontrado moléculas que se absorben perpendicular al sustrato como es el caso de la ZnPc sobre el grafito pirolítico altamente orientado (en inglés, *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*; HOPG). (Y. Naitoh, 2001)

Para comprender como se adsorben las moléculas sobre el patrón de Moiré GdAu₂, se ha realizado una caracterización de la estructura geométrica y electrónica del sistema, dando una idea de la interacción molécula-sustrato y molécula-molécula al aumentar su cobertura, desde moléculas aisladas hasta ligeramente por encima de una monocapa.

Una de las razones para usar esta molécula, es su posible metalización con los átomos de Gd provistos por el sustrato. Con la metalización de la molécula, teniendo en el centro un átomo de Gd, se podría crear una molécula magnética utilizable como un dispositivo para almacenar información.

Las moléculas fueron evaporadas sobre el patrón de la Moiré GdAu₂ en condiciones de UHV con el sustrato a diferentes temperaturas. Los parámetros de evaporación (temperatura del sustrato, cobertura de sustrato), determinan la estructura, la morfología y las propiedades electrónicas de la capa depositada. De esta manera se obtienen monocapas auto-ensambladas (Self-Assembled Monolayers, SAMs), que se refieren a la formación espontanea de moléculas que se auto organizan y se adsorben en sustratos solidos inorgánicos.

Las moléculas fueron adquiridas en la empresa Sigma-aldrich. Antes de depositar las moléculas sobre la superficie, es esencial asegurar que el flujo molecular con impurezas sea el mínimo. Una manera de purificarlo consiste en calentar las moléculas de manera gradual hasta llegar ligeramente por debajo de la temperatura de sublimación. La subida de presión en

la campana nos indica que estamos eliminando suciedades. Este ciclo se repite varias veces hasta que se observe que la presión no sube demasiado y se mantiene constante.

9.2 Sistema Pc/GdAu₂

Para entender mejor la auto-organización de la molécula, sus propiedades estructurales y electrónicas, es necesario un conocimiento del crecimiento molecular de sub-monocapas a multicapas. En la figura 9.1a, se muestra una imagen de STM de las moléculas evaporadas sobre la superficie de la Moiré a temperatura ambiente y con una cobertura de aproximadamente 0.1 ML, donde 1ML está definida como la cantidad de moléculas que cubren por completo el sustrato. Se observan moléculas aisladas con una estructura de cuatro lóbulos en forma de “una cruz”, que nos indica una adsorción paralela a la superficie.

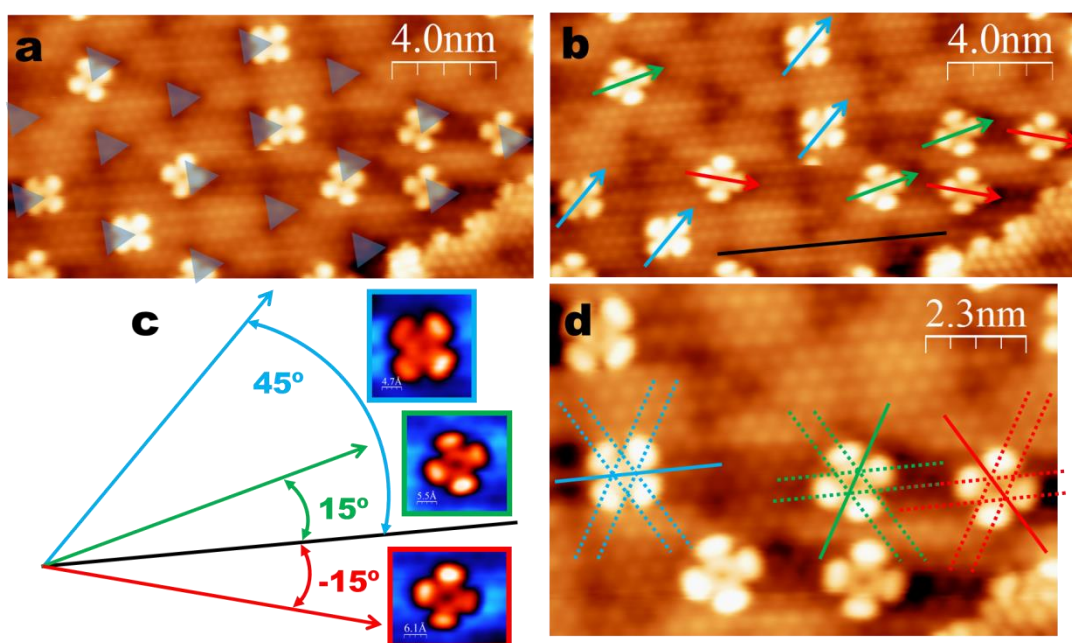


Figura 9.1: Adsorción y orientación de la H₂Pc sobre la Moiré GdAu₂: a) Posición de adsorción de las H₂Pc en GdAu₂/Au(111). b) Resolución atómica del sustrato identificando tres orientaciones de la H₂Pc (flechas roja, verde y azul), con respecto al sustrato (línea negra). c) Ángulos de rotación -15°, 15° y 45° entre la H₂Pc con respecto al sustrato. d) Posición de la H₂Pc sobre los átomos de Gd, donde solo un eje del sustrato pasa por el centro de ella (Líneas continua). a) b)-2.35V/240pA d)-2.35V/200pA

A baja cobertura, las moléculas se ubican, con uno o dos lóbulo dentro de la zona Dark (triángulos azules), como se observa en la figura 9.1a. Esta preferencia indica que las moléculas tiene una posición más estable sobre estas regiones que sobre el centro de las tres zonas (D, Bw, Sw). Esto podría estar influenciado por la diferencia de potencial de la zona D, con las otras dos zonas, creando una periodicidad energética con una posición preferencial de adsorción de las moléculas, tal y como le ocurre al h-BN (M. Lannuzzi, 2014).

En la figura 9.1b, se traza un línea de color negro como eje de referencia que pasa por una fila de átomos de Gd para cuantificar la rotación de la molécula. Para medir esta rotación,

trazamos una línea recta que pasa por el centro de dos brazos de la misma molécula. Tres orientaciones de rotación de la molécula (flechas de colores) pueden ser identificadas a muy bajas coberturas en la figura 9.1b, con respecto al eje de referencia. Los ángulos de preferencia de absorción de la molécula son -15° , 15° y 45° , como se aprecia en la figura 9.1c), con un incremento de 30° de rotación.

Para determinar los posibles sitios de adsorción de la molécula sobre la Moiré, trazamos líneas sobre las moléculas en las tres direcciones del sustrato. Solo un eje del sustrato pasa por el centro de la molécula como se puede observar en las líneas continuas de la figura 9.1d. Esto nos indica que debajo del centro de las moléculas aisladas no se encuentran átomos de Gd.

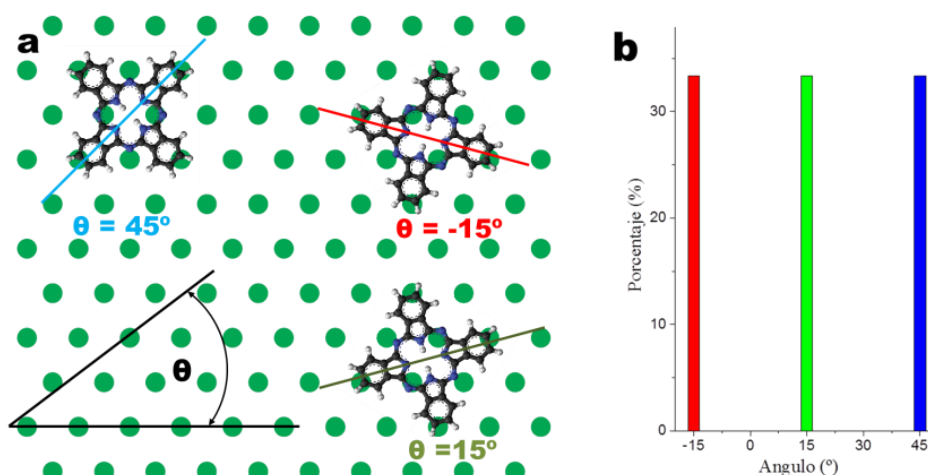


Figura 9.2: Esquema de la orientación y sitios de adsorción de la H₂Pc: a) Esquema de la H₂Pc sobre la aleación donde los círculos verdes representan los átomos de Gd. Los cuatro átomos de N (círculos azules) que unen los brazos opuestos, se ponen “encima” del Gd. Orientación de las moléculas (-15° , 15° y 45°) con respecto a un eje del sustrato. b) Tendencia en porcentaje de las orientaciones de la Pc a baja cobertura.

Un esquema de las moléculas aisladas sobre la Moiré con dichas rotaciones se observa en la figura 9.2a), donde los círculos verdes representan los átomos de Gd, que están separados a una distancia aproximada de 5.3\AA (Ver capítulo 5). El tamaño de la molécula medida lateralmente entre los dos átomos de hidrogeno más alejados es de aproximadamente 1.25nm (P. Nita, 2014). Al parecer, en las tres orientaciones obtenidas, los átomos de nitrógeno que unen los grupos isoindol se ubican encima de los átomos de Gd del sustrato. Dos de los átomos de N de la molécula que unen los grupos isoindol se ubican en la parte externa de los átomos de Gd y dos en la parte interna. La distribución estadística de los ángulos de rotación de la molécula tiene la misma tendencia como se ha representado en la figura 9.2b).

Al aumentar la cobertura de la muestra a aproximadamente 0.3ML , las moléculas continúan llenando la parte externa de la zona D con uno o dos lóbulos dentro. Tres nuevas orientaciones de la molécula se observan en la figura 9.3a) (Flechas negras, violetas y magentas). La característica en común de ambas coberturas en sub-monocapas es que la molécula prefiere depositarse de manera dispersa y mantenerse aislada. Para poder encontrar los ángulos de las nuevas orientaciones tomamos como referencia las moléculas señaladas con

las flechas rojas asumiendo que tienen -15° , un ángulo que ya hemos identificado previamente.

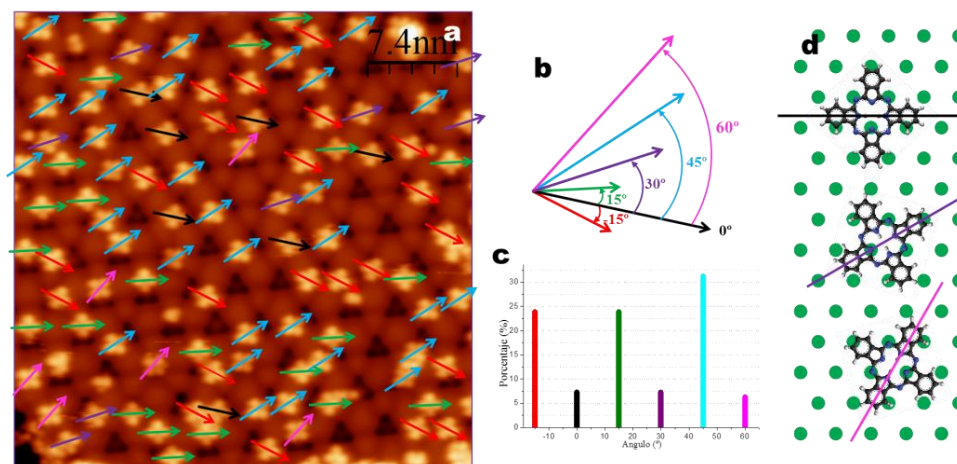


Figura 9.3: Imagen de STM, tendencia de las orientaciones y esquema de la H_2Pc : a) Seis orientaciones de la H_2Pc al depositar $\approx 0.3ML$, diferenciadas por el color de las flechas. b) Ángulos de la orientación de la molécula. Tomando como referencia -15° (ángulo conocido a baja cobertura), encontramos tres nuevos ángulos (0° , 30° y 60°). c) Tendencia estadística de la orientación de los ángulos. d) Esquema de las tres nuevas orientaciones de la H_2Pc . a) 300meV/300pA

Una rotación de 15° entre las seis orientaciones se puede apreciar en la figura 9.3b. Cada 30° tenemos un máximo en la distribución estadística, que corresponden con los ángulos de la molécula que se obtuvieron a bajas coberturas (-15° , 15° y 45°), y se pueden identificar como ángulos con una posición de orientación estable (OEs). Las tres orientaciones restantes de 0° , 30° y 60° son posiciones de las moléculas menos frecuentes y ocurren solo a recubrimientos más altos y los llamamos como ángulos con orientación meta-estables (OMEs). Teniendo en cuenta el esquema de la figura 9.2a), así mismo realizamos un esquema de estas tres nuevas orientaciones tomando el mismo criterio.

En la figura 9.3d), se presentan las tres nuevas orientaciones, donde tres átomos de N se absorben sobre los átomos de Gd. Dos de ellos pertenecen a los que unen los grupos isoindol y uno pertenece al grupo isoindol.

Al realizar un post calentamiento a $110^\circ C$ a la misma muestra, encontramos que las moléculas con OME con ángulo de 0° y 60° desaparecen, es decir, posiblemente han girado a una OE. Las tres OEs y una OME de la moléculas se observa en la figura 9.4a) con las flechas de cuatro colores. Además, en la imagen se observan pequeñas áreas brillantes posiblemente provocadas por suciedad en la muestra o por la aglomeración de unas cuantas moléculas por consecuencia de la temperatura. La preferencia de la molécula es de posicionarse de forma aislada. Las orientaciones de la molécula están representadas en la figura 9.4b), que en el caso de las líneas punteadas corresponden a las OMEs que no se encuentran en la imagen después del calentamiento (0° y 60°) (Fig. 9.4c).

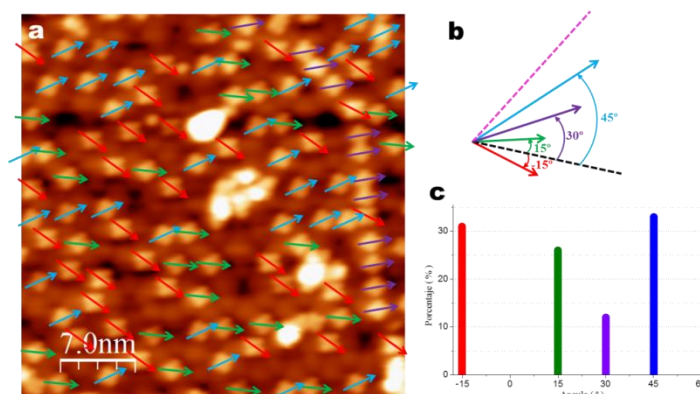


Figura 9.4: Imagen de STM y tendencia de las orientaciones de la H₂Pc después de un post-annealing: a) Cuatro orientaciones de las H₂Pc se observan después de un post-annealing a 110°C. Tres orientaciones estables y una meta-estable. Las pequeñas áreas brillantes, posiblemente suciedad o aglomeración de moléculas por el calentamiento. b) Ángulos de orientación de las H₂Pc que existen después del calentamiento (-15°, 15°, 30° y 45°). Las líneas punteadas corresponden a la orientación que no se encuentra en la imagen (0° y 60°). c) Tendencia estadística de la orientación después del calentamiento. Los ángulos meta-estables tienden a desaparecer. a) 300 meV / 200 pA

Con este mismo calentamiento, a primera vista parecen moléculas unidas por sus lóbulos como se ve en las elipses de la figura 9.5a) con una distancia entre los centros de la molécula de 1.7 nm. Pero en la imagen de STM de figura 9.5b) que es la misma zona de medida de la figura 9.5a), se observa que han girado las moléculas (flecha roja) después de haberles realizado medidas de STS como se verá más adelante. Estos nos indican que es una forma de ubicarse las dos moléculas (en lo sucesivo, “dímero”) por una posible influencia del sustrato. Con la resolución obtenida se realiza un esquema de la orientación de la molécula con el sustrato antes y después de la espectroscopia (Fig. 9.5c,d). Los esquemas nos dicen que las dos primeras moléculas se encuentran en una OME y que después de la medida del STS las moléculas han rotado a una OE.

Esto nos indica una débil adsorción de la molécula - sustrato y molécula - molécula en la orientación meta-estable.

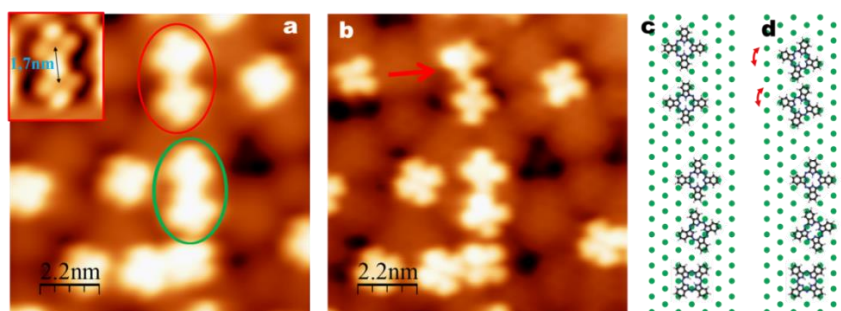


Figura 9.5: Imágenes de STM y esquemas de las moléculas “dímero”: a) Configuración de moléculas unidas con ángulos meta-estables. En el recuadro se observa la distancia de 1.7 nm entre los centros de las moléculas. b) La flecha roja nos señala el giro de las moléculas al hacer espectroscopia en un rango de 1.2 eV a 3.5 eV en una de ellas. c) d) Esquema de las posiciones de las moléculas antes y después de la espectroscopia, respectivamente. a) b) -0.5 eV / 300 pA

Con la muestra a 100°C y evaporando la H₂Pc hasta una cobertura aproximada de 0.8ML se observa una muestra medianamente poblada con unas moléculas más brillantes siguiendo un orden específico (Fig. 9.6a). Estas crean una celda con una distancia tomada de centro a centro de la molécula de aproximadamente 35Å (celda de color azul), posiblemente adsorbidas sobre los “bordes” de la zona D. En los bordes de las celdas y en el centro de ellas, se encuentran moléculas con diferentes orientaciones todavía aisladas como se puede apreciar en el esquema de la figura 9.6b).

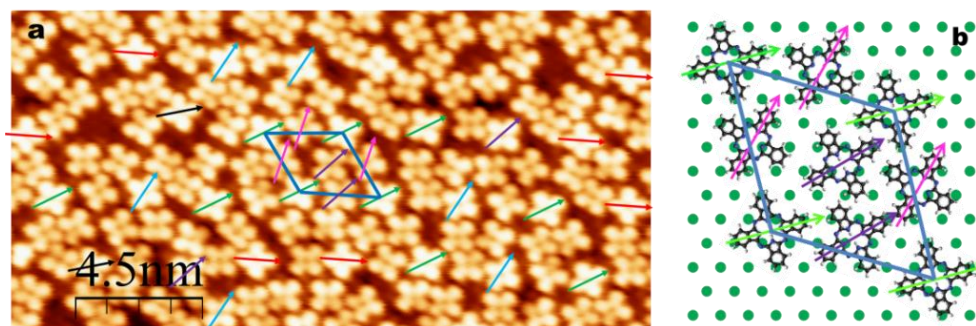


Figura 9.6: Imagen de STM y esquema de las moléculas con una cobertura de aproximadamente 0.8ML:
a) Las flechas señalan la orientación de las moléculas más brillantes en la imagen, que siguen un orden específico. La mayoría de estas moléculas presentan orientaciones estables. El cuadro de color azul representa una de las celdas unidad tomada desde el centro de cada molécula. Dentro de esta tenemos moléculas con diferentes orientaciones. b) Esquema de la celda molecular del cuadro azul de a). a) -100meV / 300pA

Al evaporar las moléculas hasta 1ML con una temperatura de la muestra de 120°C obtenemos una capa ordenada siguiendo el perfil de la Moiré. Se observan perfectamente las zonas Dark por el contraste de las moléculas sin importar al voltaje que se haya tomado la imagen de STM (Fig. 9.7), es decir, la estructura de la Moiré se mantiene.

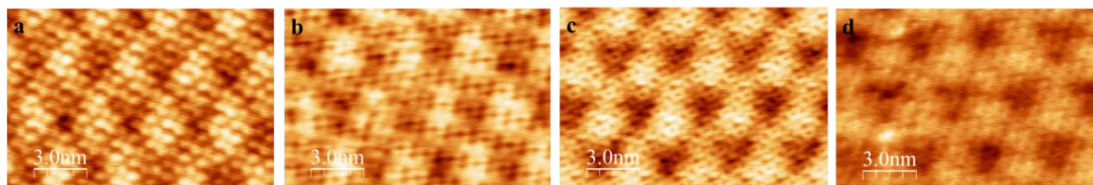


Figura 9.7: Imágenes de topografía de STM a diferentes voltajes: 1ML capa ordenada de las moléculas sobre el patrón de la Moiré. Las moléculas siguen el contorno del patrón de la Moiré, a diferentes voltajes. a)-2eV/200pA. b)-1.5eV/300pA. c)1eV/300pA. d) 1.5eV/140pA

En algunas zonas de la muestra también se observan dominios debido a las diferentes orientaciones en que se pone la molécula. En la figura 9.8a, tenemos las flechas verdes y azules que tienen un ángulo de diferencia de 30°, acorde a las orientaciones estables de absorción de la molécula. El empaquetamiento de las moléculas dentro del dominio marcado por las líneas azules punteadas no es perfecto debido a la convivencia de las dos orientaciones de la moléculas, OE y OME (flechas azules y violetas, respectivamente).

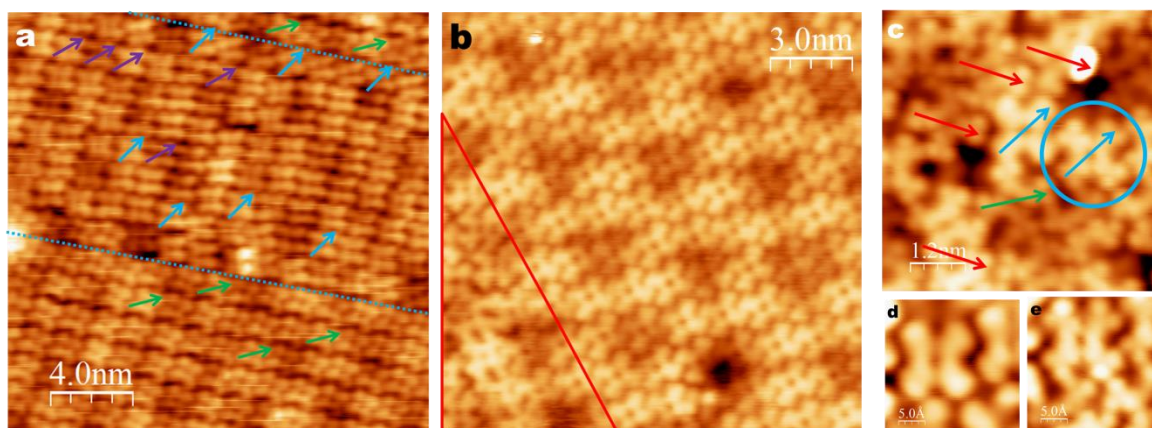


Figura 9.8: Imágenes de STM de las H₂Pc ordenadas en diferentes orientaciones: a) Diferentes orientaciones de las moléculas (flechas de colores), separadas por dominios b) Imagen cuasi-ordenada de 1 ML de H₂Pc. Las moléculas que se encuentran dentro del triángulo rojo presentan desorden. c) Zoom de la zona del triángulo rojo de b). Orientaciones estables de las H₂Pc representadas por las flechas de colores con 30° de rotación entre ellas. d) e) Molécula encerrada en el círculo azul de c), medida a -0.3 eV y 0.45 eV, respectivamente. Presenta un cambio de aspecto en la molécula. a) b) 1 v/100 pA, c) 0.45 eV/150 pA, d) -0.3 eV/100 pA e) 0.45 V/100 pA.

En el caso de la imagen de la figura de STM de la 9.8b) vemos en la parte superior derecha una monocapa de moléculas bien ordenada siguiendo perfectamente el perfil del patrón de la Moiré. La imagen fue medida a 1 eV y se observan los lóbulos de las moléculas de forma ligeramente cuadrados, pero dentro del triángulo de color rojo las moléculas están desordenadas y presentan un aspecto diferente en sus lóbulos.

Con un zoom de esta área la mayoría de las moléculas tienen la orientación estable las cuales están representadas por las flechas rojas, verdes y azules, con una rotación de 30° entre ellas, como se ha explicado anteriormente (Fig. 9.8c).

La imágenes de STM de la figura 9.8d,e) muestran diferentes aspectos que toma la misma molécula (encerrada en el círculo azul de la Fig. 9.8c) tras cambiar el voltaje, -0.3 eV y 0.45 eV, respectivamente. Esta diferencia en la apariencia es posiblemente debido a un comportamiento diferente de transferencia de carga con el sustrato en la zona desordenada de la molécula (Z. Cheng, 2011).

Para entender la relación de las moléculas perfectamente ordenadas (Fig. 9.8a) con el sustrato, hemos propuestos un posibles modelo cualitativo basados en las orientaciones que se han obtenido de manera individual debido a que no tiene visibilidad del sustrato. (Fig. 9.9 b-e).

En los esquemas de la figuras 9.9b,c,d), que corresponden a la OE de la molécula, la celda unidad marcada con cuadro de color rojo coincide con la celda unidad de la imagen de la figura 9.9a. En ésta los lados miden aproximada de $14.6 \pm 0.2 \text{ Å}$ que es corresponde con la distancia entre los centros de dos moléculas contiguas. Exhiben una longitud similar que las H₂Pc ordenadas sobre Grafeno/Iridio (N. Néel, 2016). El cuadrado azul corresponde aproximadamente la distancia entre los “bordes” de la zona Dark de la Moiré.

Para las moléculas con OME la celda unidad es un rectángulo donde la distancia de sus lados son $(14.5 \text{ y } 16.5) \pm 0.2 \text{ Å}$, como se observa en el rectángulo naranja de la figura 9.9e).

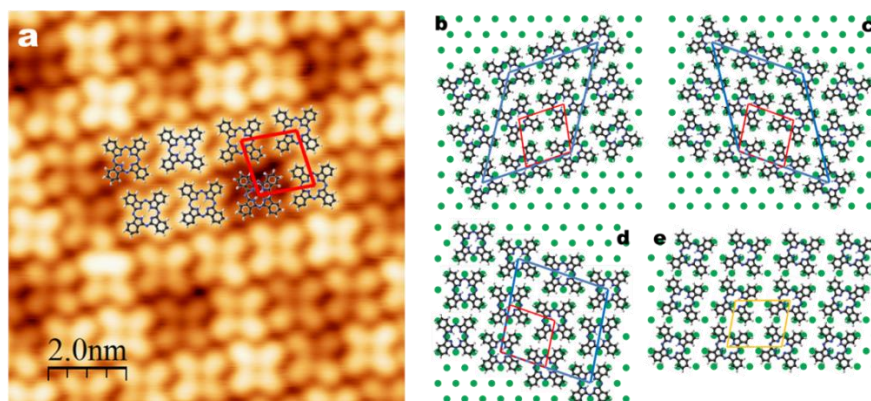


Figura 9.9: Imagen y esquemas de 1ML de la molécula con su celda unidad: a) 1ML de las H_2Pc , sobre el patrón de la Moiré. El cuadro rojo corresponde a la celda unidad molecular tomada en el centro de ellas con una distancia de $14.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$. b) c) d) Esquemas de 1ML, para las OE de -15° , 15° y 45° , respectivamente. El cuadrado azul es la celda de la molécula. e) Esquema de 1ML para la OME. El rectángulo naranja es la celda unidad tomada del centro de las moléculas. La distancia de sus lados son $(14.5 \text{ y } 16.5) \pm 0.2 \text{ \AA}$. a) $-1\text{eV}/100\text{pA}$

Al evaporar ligeramente por encima de una monocapa ordenada se observan moléculas aisladas y algunas empaquetadas como se ve en la figura 9.10a. Posiblemente la transferencia de carga entre el sustrato - monocapa es diferente que la transferencia entre el sustrato - monocapa - moléculas aisladas y esto se observa con un contraste molecular diferente entre ellas en las imágenes de STM, que permite resolver los lóbulos moleculares. Por esta misma razón el contraste entre una molécula aislada y las moléculas empaquetadas (elipse de color negro) sobre la misma monocapa es también diferente como se observa en la figura 9.10a. En las imágenes de STM de la figura 9.10b,c (-0.4eV y -0.7eV , respectivamente) se observa perfectamente la densidad de distribución molecular para diferentes voltajes de moléculas aisladas.

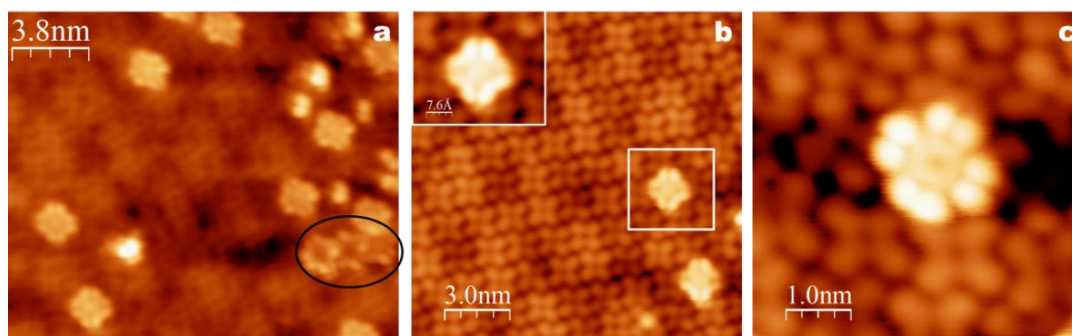


Figura 9.10: Imágenes de STM de cobertura ligeramente superior de 1ML. a) Moléculas aisladas sobre una monocapa ordenada de ella misma. En la elipse de color negro tenemos tres moléculas juntas con un contraste diferente en el centro de ellas. b) Dos moléculas medidas a voltaje negativo mostrando sus estados ocupados. c) Molécula aislada medida a -700meV , mostrando perfectamente sus estados ocupados. a) $1\text{eV}/100\text{pA}$, b) $-400\text{meV}/-100\text{pA}$, c) $-700\text{meV}/-100\text{pA}$.

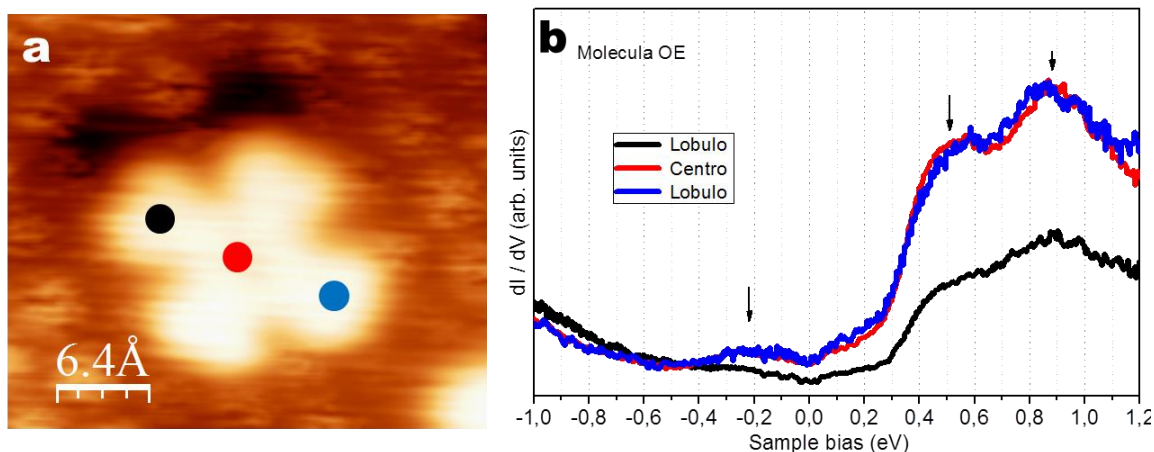
9.3 Espectroscopia de las moléculas:

Las propiedades electrónicas de las moléculas adsorbidas sobre el patrón de la Moiré GdAu_2 , dependen sensiblemente del sitio de adsorción de la molécula, con sus dos posibles orientaciones con respecto al sustrato.

La molécula de la figura 9.11a) se encuentra en una OE y está marcada con puntos azul, negro y rojo, que identifican los sitios de medida de los espectros dI/dV ; sobre los lóbulos y en el centro de la molécula, respectivamente. En la figura 9.11b) se muestran dichos espectros, en un rango cercano al nivel de Fermi y mostrando los estados ocupados y desocupados. Los tres espectros presentan una similitud de la densidad de estados a la misma energía. El espectro de color negro tiene menos intensidad, posiblemente porque el lóbulo de la molécula se encuentra en la zona D. Los espectros presentan tres picos a -200meV , 520meV y 900meV . En la imagen de STM de la figura 9.11c) se observa un “dímero” contigua a una molécula aislada. Los puntos de colores indican los sitios de media de la espectroscopia enseñado en la figura 9.11d).

El espectro rojo, que ha sido medido en el centro de la molécula aislada con una OE (previo análisis de la Fig. 9.5b), coincide perfectamente con el espectro correspondiente del panel en b). El cambio de forma se presenta en el espectro de color violeta, que pertenece al centro de una de los “dímeros” y que tiene una OME. Los picos en dicho espectro violeta tienen una mayor energía con respecto al espectro rojo. El mayor delta de energía se presenta en el primer pico. Este cambio en la densidad de estados del “dímero” posiblemente está influenciado por la posición con respecto al sustrato y por su compañera.

Los espectros de color gris y verde corresponden a la zona Dark y Bw de la Moiré, respectivamente. Estos se muestran como referencia al coincidir con los espectros del capítulo 6 del patrón de la Moiré, y se muestra que la punta está en condiciones para hacer espectroscopia.



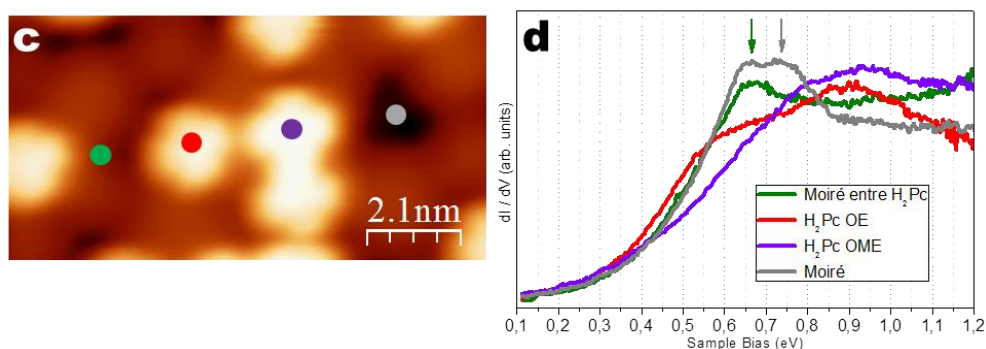


Figura 9.11: Puntos de medida de STS en la molécula. a) Molécula con OE. El punto negro esta sobre el lóbulo que está en la zona Dark de la Moiré. b) Espectros dI/dV de los puntos mostrados en a) con una similitud en la energía de los picos. c) Moléculas con medidas de STS en el centro de dos de ellas. Molécula con OE (punto rojo) y una con OME “dímero” (punto violeta). Los puntos verde y gris son sitios de medida en la Moiré, entre moléculas y en la zona Dark, respectivamente. d) Espectros dI/dV de los puntos en c). El espectro rojo medido en el centro de la molécula con OE, coincide con los espectros del panel b). Pero hay un cambio en el espectro violeta del centro de la molécula con OME – “dímero”. a) 1.2 eV/300 pA, c) 700 meV/200 pA

En la figura 9.12a) se observa una molécula aislada con una OE. La posición de medida de los espectros dI/dV (Fig. 9.12b) están marcados por puntos de colores y se muestran en la figura 9.12b). Estos espectros se encuentran a un rango mayor de energía. Sobre la zona Bw, se encuentra una posición de medida que será nuestro espectro de referencia (color gris). Los espectros medidos en los lóbulos (negro y azul) son similares entre ellos, con dos picos pero a diferente intensidad. En el espectro correspondiente al centro de la molécula sólo tenemos un pico y a baja intensidad con respecto a los espectros de los lóbulos. Estos espectros tienen diferentes intensidades posiblemente por la posición de los lóbulos, con respecto al sustrato.

En la imagen de STM de la figura 9.12c, observamos dos moléculas con OE a una energía de 0.5 eV. Su topografía cambia considerablemente a la energía de 2.7 eV (Fig. 9.12d). La imagen de STM nos enseña dos zonas con mayor contraste dando la apariencia de un grano de café. Un esquema de las moléculas se encuentra en la figura 9.12e, donde las líneas rojas punteadas subrayan la apariencia de la topografía a los 2.7 eV. Esta apariencia probablemente está dada por la posición de los átomos de N que unen los grupos isoindol con respecto a los átomos de Gd del sustrato. En las zonas de mayor intensidad, los átomos de N están en la posición “externa” del átomo de Gd que está por debajo, mientras que en la zona con menor intensidad la posición de los átomos de N está en la posición “interna” del átomo de Gd que está por debajo.

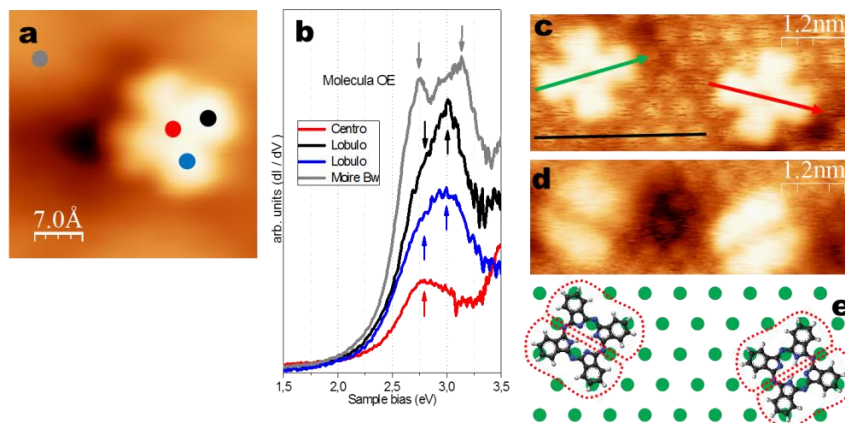


Figura 9.12: Posición de medida, STS, cambio de apariencia de las moléculas con OE: a) Molécula con OE. Posiciones de medidas de la espectroscopia. b) Espectros a 1.5eV a 3.5eV correspondiente a los puntos de la imagen de a). c) Moléculas con una OE con un ángulo con respecto al sustrato de 15° y -15° (flecha verde y roja, respectivamente). d) Topografía a 2.7eV, donde las moléculas tienen apariencia de grano de café. e) Esquema de la molécula donde las líneas rojas punteadas señalan las correspondientes distribuciones espaciales de la densidad de electrones a 2.7eV. a) 0.5eV / 300pA, c) 0.5eV / 600pA, d) 2.7eV / 900pA

En la figura 9.13 se presentan los espectros (dI / dV) para moléculas aisladas con OME en un rango de energía de -1.0 a 3.6eV. En el primer panel, el espectro de referencia es el de color gris y ha sido medido en la zona Sw del patrón de la Moiré. Para el centro de la molécula, que corresponde con el espectro de color rojo, se tienen dos picos y en el lóbulo (espectro de color azul) solo se apreciar un pico.

En este rango de energía, el cambio en la densidad de estados entre las dos orientaciones se hace evidente en la medida de espectroscopia en el lóbulo, donde desaparece el primer pico en la OME.

Para el rango de energía mayor, se observan dos y un picos para el lóbulo y el centro respectivamente, con igual similitud en la energía que las moléculas aisladas con OE.

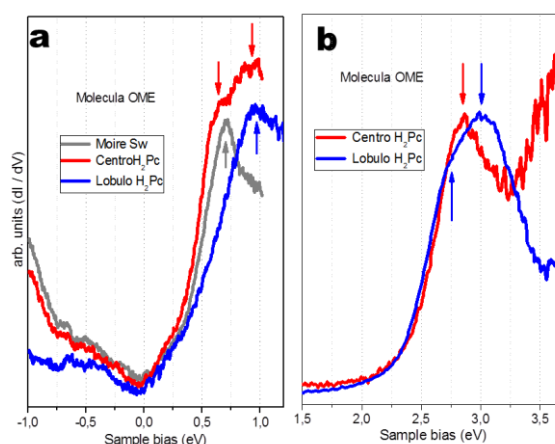


Figura 9.13: Rango de energía de los espectros dI/dV en el centro de las H_2Pc con OME: a) Rango de energía de -1 a 1 eV, con el espectro de referencia (espectro de color gris), medido sobre la zona Sw de la Moiré. En el centro de la molécula (espectro rojo) tenemos dos picos, uno a 650meV y otro a 930meV. Los espectros en los lóbulos son similares con un solo pico a 940meV. b) En el rango de 1.5eV a 3.7eV, tenemos en el centro un solo pico a 2.85eV y en lóbulo aparecen dos picos uno a 2.7eV y a 3.0eV.

Continuando con la espectroscopia, vamos hacer un análisis detallado de las moléculas “dímeros” que fueron observadas en la figura 9.5. Enumerándolas de M1 a M4 de arriba hacia abajo (Fig. 9.14a), las tres primeras moléculas tienen una OME y la última una OE, según el análisis del esquema realizado en la figura 9.5c. Los espectros medidos en el centro de las moléculas se pueden observar en la figura 9.14b.

Con el espectro de referencia de la zona Dark de la Moiré (de color gris), se observa la diferencia que hay con las moléculas “dímero”. Los espectros de las tres primeras moléculas con OME son prácticamente iguales entre ellas. Comparando las densidades de estado de estas moléculas con una la molécula aislada en la misma orientación (Fig. 9.13a), se observa que el cambio ocurre en el pico que se encuentra a más baja energía. Un cambio de energía de 740meV en las moléculas dobles a 630meV en las moléculas aisladas. Este delta de energía es posiblemente por la interacción molecular entre ellas mismas.

La molécula M4, que está en una configuración con OE con un espectro de aspecto distinto (color magenta). Estos espectros nos demuestran que la configuración planteada en el esquema de la figura 9.5c es correcta.

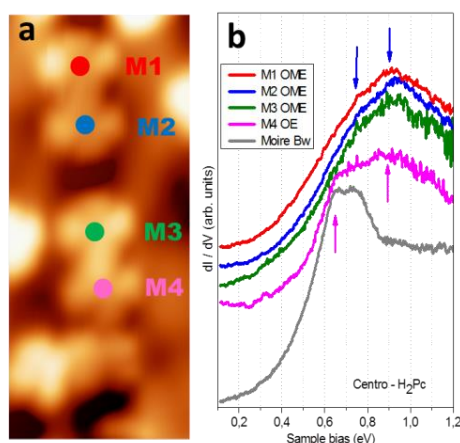


Figura 9.14: Imagen de STM y espectroscopia de moléculas “dímero”: a) Corte de la figura 7.5a de las moléculas “dímero” con las tres primeras moléculas (M1, M2, M3) que tienen una OME y la última con OE (M4). b) Espectroscopias dI/dV del centro de las moléculas de a). a)-0.5/300pA

Desafortunadamente, la espectroscopia de la monocapa de la molécula, no pudo ser analizada debido a problemas en el microscopio.

9.4 Mapas dI/dV

Las imágenes dI/dV medidas simultáneamente con las imágenes de topografía provee información de las densidades de estado de las moléculas absorbidas. La visualización de los

estados electrónicos por medio de los mapas de conductancia con una resolución sub-molecular es importante para el estudio de los enlaces entre la molécula y la superficie. La distribución electrónica de la molécula aislada se observa en la figura 9.15, a los valores de energía correspondientes a los picos de energía de la figura 9.11.

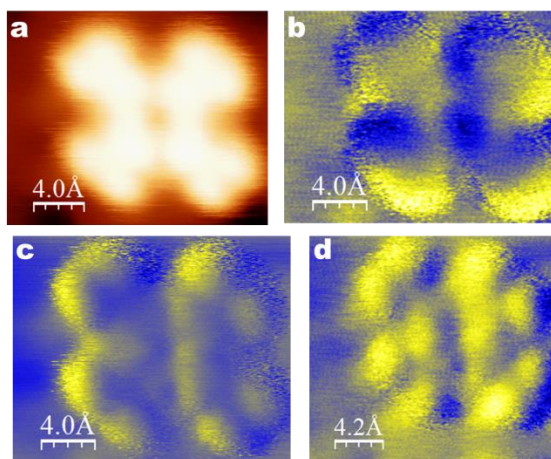


Figura 9.15: Imagen de STM con mapas dI/dV a) Imagen de la topografía de una molécula con OE. b) Imagen de conductancia con cambio de intensidad en el centro de la molécula que es de color azul. c) Las moléculas son más amarillas, indicando una mayor intensidad en sus lóbulos con la división de ellos. d) Intensidad en los lóbulos, con una simetría dos. a) c) 450meV/180pA. b) -250meV/180pA. d) 900meV/350pA

En la imagen de STM de la figura 9.15a) es una molécula aislada con una OE. Los mapas de conductancia están representados de dos colores (amarillo y azul), donde la mayor densidad de estados corresponde al color amarillo. En el panel b, la molécula va perdiendo su forma de cruz y no se obtiene intensidad en el centro. Para los paneles b y c (Fig. 9.15c, d), los mapas de conductancia presenta una diferencia de la densidad de estado en el centro de la molécula.

En conclusión, la molécula sobre la aleación $GdAu_2$, presenta dos orientaciones, OE y la OME. La tendencia de la molécula a baja cobertura es ubicarse en los “borde” de la zona Dark del patrón de la Moiré con una mayor estadística de la molécula orientada en OE. Estas orientaciones están coordinadas por los átomos de N que unen los grupos isoindol de la molécula con los átomos de Gd que conforman la aleación. Al igual que sucede en la superficie del Au(111), donde debajo del centro de la molécula se encuentra un átomo de Au con una orientaciones a lo largo de la simetría tres del Au, es decir tres ángulos de rotación de la molécula (T. Kameda, 2010). Al aumentar ligeramente la cobertura de la molécula se adsorben sobre el sustrato con la tendencia a estar aisladas.

Las propiedades electrónicas de la molécula con OE, tenemos dos picos en los estados desocupados y un pico en los estados ocupados cerca del nivel de fermi. Los espectros

presentan una similitud en la energía para las tres posiciones de medida de la molécula (lóbulos opuestos y en el centro) con una pequeña variación en la intensidad.

La imagen de STM de una H₂Pc medida a 2.7eV, adquiere la forma de un grano de café, posiblemente por la forma de enlace de los átomos de N con el Gd del sustrato. Para la molécula con OME se observa cerca del nivel de fermi, un pico en el centro y dos picos en los lóbulos.

Bibliografia

- J. Kröger, H. J. (2007). Self-organization of cobalt-phthalocyanine on a vicinal gold surface revealed by scanning tunnelling microscopy . *Surface Science* 601, 4180.
- M. Lannuzzi, F. T. (2014). Site-selective adsorption of phthalocyanine on h-BN/Rh(111) nanomesh. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 12374.
- N. Néel, M. L. (2016). Depopulation of Single-Phthalocyanine Molecular Orbital upon Pyrrolic-Hydrogen Abstraction on Graphene. *Acs Nano* 10, 2010.
- P. Nita, C. P. (2014). Molecular resolution friction microscopy of Cu phthalocyanine thin films on dolomite (104) in water. *Royal Society of Chemistry* 6, 8334.
- S. Chang, S. K. (2008). Symmetry reduction of metal Pc on metals. *Physical review B* 78, 233409.
- S. Kera, M. C. (2006). Growth mode and molecular orientation of Pc molecules on metal single crystal substrates: A NEXAFS and XPS study . *Surface Science* 600, 1077.
- T. Komeda, H. I. (2010). Metal-free phthalocyanine (H₂Pc) molecule adsorbed on the Au(111) surface: formation of a wide domain along a single lattice direction. *Science and Technology of advanced materials* 11, 054602.
- Y. Naitoh, T. M. (2001). Self-assembled stripe structure of zinc phthalocyanine on graphite surface . *Surface Science Letters* 487, L534.
- Z. Cheng, S. D. (2011). Direct imaging of molecular orbitals of metal phthalocyanines on metal surface with an O₂ - functionalized tip of a STM. *NanoResearch* 4 , 155.

Apéndice A

Como se observa a continuación los apilamientos FCC y HCP comparte la mayoría de la estructura electrónica pero en la posición TOP cambia completamente. Debido al estrés de la red y la posición de los átomos con respecto al sustrato, las bandas electrónicas de la aleación y de la superficie del metal noble se desplazan en energía.

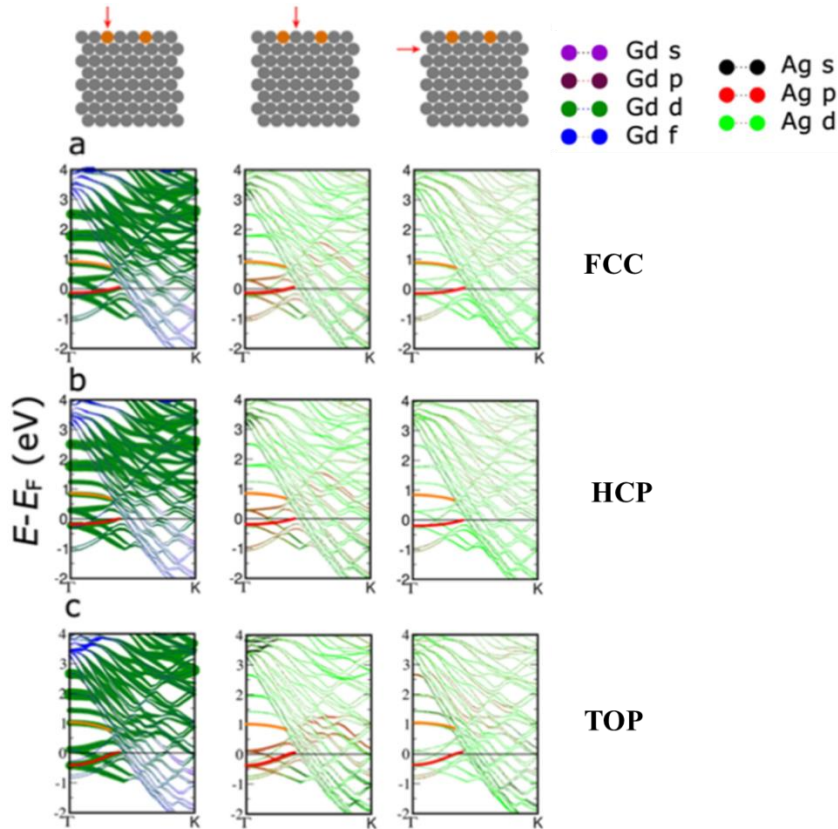


Figura A.1: Comparación de la estructura electrónica de la aleación con sustrato: (a-c) Cálculo de la estructura de bandas de la aleación para la configuración FCC, HCO y TOP. El color y el ancho de las líneas denotan la contribución de diferentes orbitales de los átomos de Gd y Ag en la capa de la aleación y en la primera subcapa.

Apéndice B

Los diferentes análisis para determinar la posible Φ_L , en las figuras A-1a,b, tenemos dos graficas de los espectros de FERs a igual voltaje pero a diferente corriente (1,5nA y 0,5nA, respectivamente). Los espectros verdes se encuentran sobre la zona Au. Los FERs de la zona Sw y Bw tienen la misma similitud. Este último está representado por el espectro de color rojo y la zona Dark por el espectro de color negro. La línea vertical punteada entre las gráficas de los espectros b y a, nos indica la diferencia en la posición de energía de los picos con excepción del pico 1, que se encuentran casi al mismo valor de energía.

En la figura B.1c, se observa los ES entre los picos del mismo orden tomando como referencia el sustrato y graficando la zona Dark. Para esta aleación, independiente del cambio en los parámetros de medida, los ES tienden a ser similares en los tres casos. Para el pico de orden 1 que representa la Φ_L tenemos un cambio de 27meV, 38meV y 57meV (1eV/0,3nA, 3eV/0,5nA y 3eV/1,5nA, respectivamente).

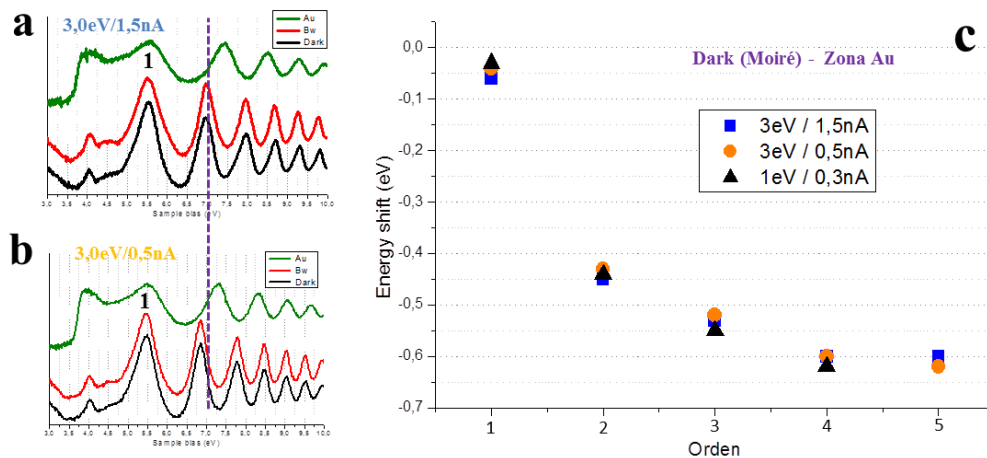


Figura B.1: a)b) FERs con el mismo voltaje y a diferentes corrientes de 1,5nA y 0,5nA, respectivamente. La línea punteada nos enseña como los espectros de a) se encuentran a una mayor energía. c) Grafica del orden del pico vs. delta de energía, entre la zona Dark de la Moiré y el Au. A pesar de tener diferentes parámetros de medida, la relación Dark / Au, tienen cambios de energía muy similares.

Continuando con análisis de los datos de los FERs, en la gráfica B.2 se observa la dependencia del campo eléctrico con los parámetros de la unión del efecto túnel. Lo primero que se observa en estas dos curvas es el aumento del número de resonancias obtenidas a medida que la corriente túnel disminuye ($n=6$). Esta variación en la energía de las FERs va en función del campo eléctrico entre la punta y la muestra. Es decir, al aumentar la corriente o al disminuir la distancia entre la punta y la muestra aumenta el campo eléctrico en la unión túnel representada en la pendiente de la barrera de potencial triangular (línea azul) que es mayor. De esta forma la separación en energía entre los estados formados es mayor en el pozo de potencial y por lo tanto disminuyen el número de resonancias (J. Kubby W. G., 1993) (M. Pivetta, 2005). Al disminuir la corriente, hay una disminución de campo eléctrico de la unión túnel y un

cambio en la pendiente (línea naranja) y por consiguiente un aumento del número de resonancias.

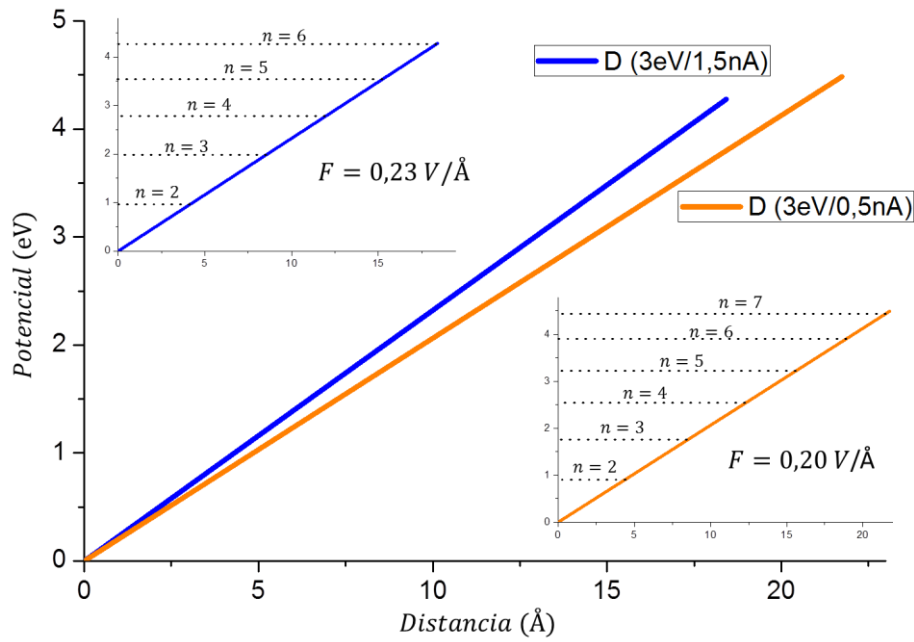


Figura B.2: Efecto del campo eléctrico de la unión túnel: Pozo de potencial triangular infinito con dos anchuras. La posición de los estados E_n se representan mediante líneas horizontales punteadas. Cuando el campo eléctrico entre la punta y la muestra es mayor el pozo de potencial es más estrecho (línea azul) y la resonancias se moverán a energías mayores presentando menor número de picos que en el pozo de potencial más ancho (campo menor, línea naranja).

Publications

L. Fernandez, M. B. Rey, M. Ilyn, L. Vitali, A. Magaña, **A. Correa**, P. Ohresser, E. Ortega, A. Ayuela, F. Schiller, “Co Nanodot Arrays Grown on a GdAu₂ Template: Substrate/Nanodot Antiferromagnetic Coupling”, *Nanoletters* 14, 2977 (2014).

A. Correa, B. Xu, M. Verstraete, L. Vitali, “Strain-induced effects in the electronic and spin properties of a monolayer of ferromagnetic GdAg₂”, *Nanoscale* 8, 19148 (2016).

A Correa, M. Camellone, A. Barragan, A. Kumar, C. Cepek, M. Pedio, S. Fabris, L. Vitali, “Interface coupling and Moiré superstructure in the 2-dimensional GdAu₂ layer on Au(111)”, Submitted for publication.

Scientific Divulcation

Fuerza y Túnel 2014, Palacio de Miramar 27-29 August 2014, San Sebastián - Spain. Poster Presentation.

ECOSS 2015, European Conference on Surface Science on August 31st to September 4th. Barcelona – Spain. Poster presentation.

PhD student seminar series organized at the Material Physical Center, Centro Mixto CSIC – EHU/UPV during the 2014 – 2015 academic year from November 2014 to May 2016.